



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**MATERIÁLY NA BÁZI Zn A Ca PŘIPRAVENÉ
PRÁŠKOVOU METALURGIÍ**

POWDER METALURGICALLY PREPARED MATERIALS BASED ON Zn AND Ca

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Tomáš Morcinek

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Pavel Doležal, Ph.D.

BRNO 2019

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1342/2018 Akademický rok: 2018/19
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Tomáš Morcinek**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Pavel Doležal, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Materiály na bázi Zn a Ca připravené práškovou metalurgií

Zadání bakalářské práce:

Tématem bakalářské práce je příprava objemového materiálu z práškové směsi zinku a vápníku procesem slinování při lisování za tepla a jeho následná charakterizace. Hlavním cílem bakalářské práce je návrh a komplexní hodnocení vlivu obsahu Ca na výslednou strukturu a fyzikálně mechanické vlastnosti materiálu.

Termín odevzdání bakalářské práce: 24.5.2019:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Tomáš Morcinek
student(ka)

Ing. Pavel Doležal, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tématem této bakalářské práce je proces přípravy a charakterizace objemového materiálu z práškové směsi zinku a vápníku lisováním za tepla. Takto připravené materiály byly hodnoceny z hlediska mikrostruktury a fyzikálně mechanických vlastností. Byl pozorován vliv obsahu vápníku v materiálu na výslednou strukturu fyzikálně mechanické vlastnosti. Řešení je zaměřeno na studium vlivu složení při přípravě objemového materiálu a popis těchto dějů z fyzikálně-chemického hlediska tvorby struktury a výsledných vlastností materiálu.

ABSTRACT

The topic of this bachelor thesis is a process of preparation and characterization of bulk material from zinc and calcium powder mixture by hot pressing. Materials thus prepared were evaluated in terms of their microstructure and physical-mechanical properties. The influence of calcium content in the material on physical-mechanical properties of the resulting structure was observed. The solution is focused on exploration of the influence of material composition in the process of preparation of bulk material, and description of these processes from the physical-chemical point of view on the structure formation and the resulting properties of the material.

KLÍČOVÁ SLOVA

zinek, vápník, prášková metalurgie, lisování za tepla, slinování, mechanické vlastnosti

KEYWORDS

zinc, calcium, powder metallurgy, hot pressing, sintering, mechanical properties

MORCINEK, Tomáš. *Materiály na bázi Zn a Ca připravené práškovou metalurgií*. Brno, 2019. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/116332>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Pavel Doležal

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....

Podpis studenta

OBSAH

1. ÚVOD	7
2. CÍL PRÁCE.....	8
3. TEORETICKÁ ČÁST.....	9
3.1. Materiály na bázi Zn a Ca	9
3.1.1. Základní vlastnosti Zn	9
3.1.2. Vlastnosti Ca.....	11
3.1.3. Binární systém Ca-Zn	12
3.2. Charakterizace práškových materiálů	14
3.2.1. Chemické složení.....	14
3.2.2. Velikost a tvar částic.....	15
3.2.3. Povrch částic	16
3.3. Výroba práškových materiálů	16
3.3.1. Mechanický způsob výroby	17
3.3.2. Fyzikálně-mechanický způsob výroby	18
3.3.3. Chemický způsob výroby	18
3.3.4. Fyzikálně-chemický způsob výroby	19
3.4. Zhutňování práškových materiálů.....	20
3.4.1. Lisování	20
3.4.2. Válcování.....	22
3.5. Slinování	23
3.6. Charakterizace materiálu - zkouška ohybem	24
3.7. Současný výzkum	25
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	36
4.1. Metodika.....	36
4.2. Základní materiál.....	37

4.3. Metalografické hodnocení	39
4.4. Pevnost v ohybu	41
4.5. Fraktografické hodnocení	42
4. VÝSLEDKY A DISKUZE	43
5. ZÁVĚR.....	45
6. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	46
7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	49

1. ÚVOD

Zinek byl redukcí oxidu zinečnatého připraven poprvé až ve 13. století, avšak jako mosaz (slitina s Cu) je znám už od starověku. Jedná se o měkký neušlechtilý kov, který je za laboratorní teploty křehký a zároveň se pokrývá vrstvou svého oxidu. V přírodě se vyskytuje výhradně ve formě sloučenin. Zinek je však jedním z nejdůležitějších kovů pro téměř jakékoli formy života. V těle člověka jsou obsaženy cca 2 g zinku, které jsou rozptýlené ve všech buňkách. Obtížně se v biologickém materiálu prokazuje, a proto byl jeho biochemický význam dlouho neznámý. Zinek se v praxi využívá jako antikoroziní vrstva železa a tvoří řadu významných slitin [1].

Vápník je pátým nejrozšířenějším prvkem na planetě. V přírodě se vyskytuje ve formě křemičitanových a fosforečnanových minerálů a ve formě CaCO_3 jako vápenec, mramor a křída. Teplota tání je $450\text{ }^\circ\text{C}$ a barví plamen cihlově červenou barvou. Vápník je součástí kostí, zubů a chrupavek u savců. Jedná se také o důležitou složku potravy [1].

Během posledních deseti let došlo k výraznému pokroku v technikách výroby prášku, a tudíž i k rozvoji práškové metalurgie jako takové. Jedná se o rychlý, ekonomicky úsporný proces. Lze připravovat složité výrobky s vysokou přesností. Díky práškové metalurgii lze spojovat dva rozdílné práškové materiály v jeden kompaktní celek uvnitř formy, čímž dochází ke vzniku výrobku, který už dále není nutno nijak obrábět. Výsledný výrobek také nevykazuje vady, jako je zmenšení, smrštění, inkluze či vznik bublin. Takto vyrobené materiály se využívají v automobilovém průmyslu, v leteckém průmyslu, strojírenství, ve zbrojním průmyslu a lékařství [2].

Kovy lze také využít jako ortopedické implantáty, a to díky jejich vysoké pevnosti a houževnatosti ve srovnání s polymery či keramickými materiály. Ve většině aplikací je funkce implantátu dočasná a následuje nutná reoperace. U biologicky rozložitelných kovů však postupná koroze způsobí kompletní rozpuštění kovu v těle. Hojně používanými kovy jsou železo a hořčík. V současné době však byly navrženy slitiny na bázi zinku jako alternativa těchto kovů. Přídavek vápníku pak ovlivňuje výsledné mechanické vlastnosti připravené slitiny [3].

2. CÍL PRÁCE

Cílem bakalářské práce je příprava a charakterizace objemového materiálu z práškové směsi Zn a Ca. Hlavním cílem bakalářské práce je návrh a komplexní hodnocení vlivu obsahu Ca na výslednou strukturu a fyzikálně mechanické vlastnosti materiálu. Řešení je zaměřeno na studium vlivu složení při přípravě objemového materiálu a popis těchto dějů z fyzikálně-chemického hlediska tvorby struktury a výsledných vlastností materiálu.

3. TEORETICKÁ ČÁST

3.1. Materiály na bázi Zn a Ca

3.1.1. Základní vlastnosti Zn

Zinek je nejrozšířenějším prvkem z II. B skupiny periodické soustavy prvků. Jedná se o modrošedý stříbrolesklý prvek. Oproti ostatním kovům má vysokou hustotu a relativně nízkou teplotu tání. V přírodě je součástí olovené rudy, případně některých železných rud. Pro průmyslovou výrobu zinku se využívá sfalerit (ZnS). V praxi bývá využíván jako povlak z důvodu své odolnosti vůči vzdušnému kyslíku. Pro některé aplikace se však nehodí pro svou křehkost a odolnost proti creepu [4]. V tab. 1 jsou uvedené fyzikální a chemické vlastnosti Zn.

Tab. 1: Fyzikální a chemické vlastnosti Zn [4]

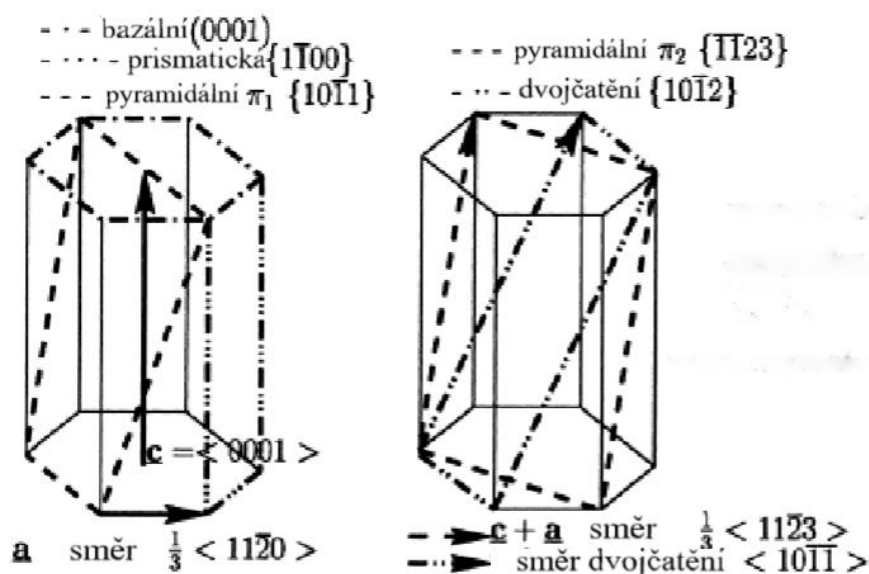
Protonové číslo	30	
Atomová hmotnost	65,37 g/mol	
Elektronová konfigurace	[Ar]3d ¹⁰ 4s ²	
Teplota tání	419,5 °C	
Teplota varu	907 °C	
Hustota	7,14 g/cm ³	
Pevnost v tahu (odlévaný)	28 MPa	
Pevnost v tahu (válcovaný)	126-246 MPa	
Prodloužení (válcovaný)	5 %	
Modul pružnosti v tahu	90 GPa	
Tvrdość podle Brinella	30 HB	
Mřížkové parametry	a	0,665 nm/0,290 7 nm
	c	0,494 7 nm

Krystalická mřížka zinku je hexagonální s nejtěsnějším uspořádáním (HCP). Tato struktura je charakterizována poměrem $c/a = 1,856$, což je vyšší než teoretická hodnota $c/a = 1,633$ [4].

Nejjednodušší deformací je bazální skluz, jelikož vazby mezi bazálními rovinami jsou relativně slabé a dochází k němu i za pokojové teploty. Méně pravděpodobný je skluz podél pyramidální roviny. V tab. 2 a na obr. 1 jsou znázorněny všechny skluzové roviny. Pro aktivaci jiného, než bazálního skluzu musí být napětí vyvíjeno kolmo nebo souběžně s bazální rovinou [4, 5]. Při teplotách vyšších než 200 °C dochází ke skluzu podél prismatické roviny a zvyšuje se plasticita polykrystalu [6].

Tab. 2: Skluzové roviny Zn [5]

Směr	Druh skluzové roviny	Skluzová rovina	Počet systémů
$\langle a \rangle$	Bazální	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	3
$\langle a \rangle$	Prismatická	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	3
$\langle a + c \rangle$	Pyramidální	$\langle \bar{1}123 \rangle$	6
	Dvojčatění	$\langle 10\bar{1}1 \rangle$	6



Obr. 1: Model skluzových rovin Zn [5]

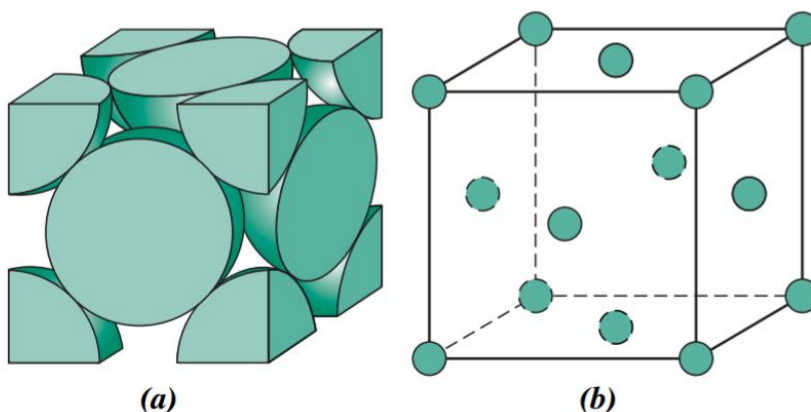
3.1.2. Vlastnosti Ca

Vápník je prvkem II. A skupiny periodické soustavy prvků. Jedná se o šedý stříbrolesklý relativně měkký lehce tavitelný kov vyskytující se v přírodě pouze ve sloučeninách (dolomit, apatit, fluorit). Komerčně se čistý vápník připravuje elektrolyzou taveniny chloridu vápenatého [7]. Na vzduchu je poměrně reaktivní a již při laboratorní teplotě se pokrývá vrstvou oxidu [1]. S vodou vápník reaguje za vzniku hydroxidu vápenatého a vodíku. Hoří červeno-oranžovým plamenem a jedná se o nejlehčí kov alkalických zemin. [7] V tab. 3 jsou uvedeny fyzikální a chemické vlastnosti Ca.

Tab. 3: Fyzikální a chemické vlastnosti Ca [7]

Protonové číslo	20
Atomová hmotnost	40,078 g/mol
Elektronová konfigurace	[Ar]4s ²
Teplota tání	842 °C
Teplota varu	1 448 °C
Hustota	1,55 g/cm ³
Modul pružnosti v tahu	20 GPa

Krystalická struktura vápníku je kubická plošně centrovaná (FCC), která je vyobrazena na obr. 2. Jedná se o uspořádání složené ze 14 atomů, přičemž 8 z nich se nachází v rozích krychle a dalších 6 ve středech stran krychle. Tyto atomy jsou také sdíleny s ostatními buňkami [8]. Při tlaku 19,5 GPa nebo při teplotě 443 °C dochází u krystalů vápníku ke transformaci z FCC na kubickou prostorově centrovanou krystalickou mřížku (BCC) [9,10].

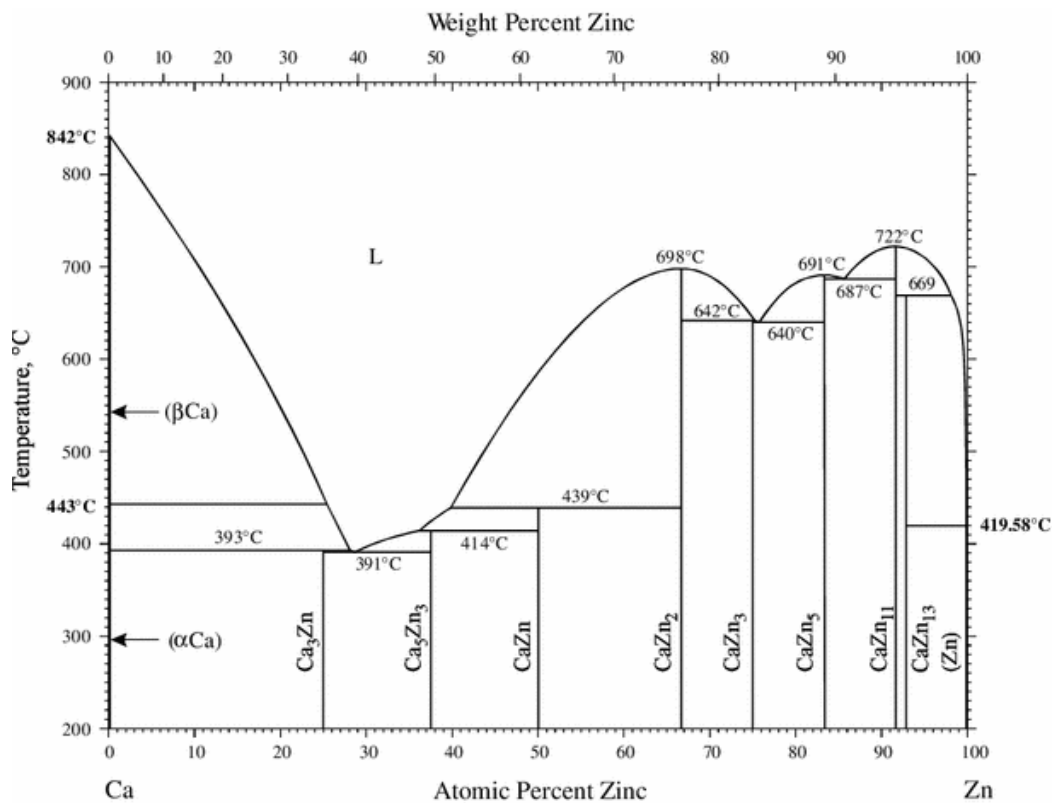


Obr. 2: Modely FCC krystalické mřížky Ca: a) model tvrdých kulových buněk, b) model redukovaných kulových buněk [8]

Nejčastěji dochází ke skluzu v rovině $\{111\}$ ve směru $\langle 110 \rangle$. Jen zřídka dochází ke skluzu v jiných rovinách. FCC kovy mají 12 skluzových systémů a velmi dobře se deformují [11]. Při zvýšení teploty dochází ke skluzu při mnohem menších hodnotách napětí [12].

3.1.3. Binární systém Ca-Zn

Termodynamickým modelováním byl vytvořen fázový diagram pro binární systém Ca-Zn, který je vyobrazen na obr. 3. Zn a Ca tvoří osm intermetalických fází, přičemž všechny byly plně charakterizovány [13].



Obr. 3: Binární diagram Ca-Zn [14]

Fáze Ca₃Zn, Ca₅Zn₃, CaZn a CaZn₂ mají tvar trigonálních hranolů, zatímco fáze CaZn₅, CaZn₁₁ a CaZn₁₃ mají tvar mnohostěnů s trigonálními, výjimečně tetragonálními stěnami. Fáze CaZn₅ je tzv. Frank-Kasperova fáze [13]. Jedná se o jednu z největších skupin intermetalických fází a jde o kombinaci periodické a aperiodické struktury se složitou a nestechiometrickou strukturou. Její tvorba ve struktuře je technologicky nežádoucí jev, jelikož zvyšuje křehkost materiálu [15].

Fáze Ca_3Zn , Ca_5Zn_3 , CaZn a CaZn_{13} vznikají peritektickými reakcemi, zatímco CaZn_2 , CaZn_5 a CaZn_{11} vznikají kongruentním táním. Čistý α -Ca vzniká při nižších teplotách a má FCC krystalovou mřížku. Čistý β -Ca vzniká při vyšších teplotách a má BCC krystalovou mřížku. Při teplotě 716 K dochází k alotropické transformaci $\alpha\text{-Ca} \leftrightarrow \beta\text{-Ca}$. Zinek ani vápník nevykazují vzájemnou rozpustnost. Jednotlivé fáze, jejich složení a tvar krystalu jsou uvedeny v tab. 4 [10].

Tab. 4: Krystalografická data jednotlivých fází binárního diagramu Ca-Zn [10]

Fáze	Obsah Zn (at.%)	Pearsonův symbol
βCa	0	cI2
αCa	0	cF4
Ca_3Zn	25	oC16
Ca_5Zn_3	37,5	tI32
CaZn	50,0	oC8
CaZn_2	66,7	oI12
CaZn_3	74,0–75,2	hP32
CaZn_5	83,8–83,9	hP6
CaZn_{11}	91,7	tI48
CaZn_{13}	92,9	cF112
Zn	100	hP2

(cI - kubická prostorově centrovaná, cF - kubická plošně centrovaná, oC - orthorombická bazálně centrovaná, tI - tetragonální prostorově centrovaná, oI - orthorombická prostorově centrovaná, hP - hexagonální primitivní)

3.2. Charakterizace práškových materiálů

Ke správnému průběhu výroby materiálu práškovou metalurgií je zapotřebí důkladné a kompletní charakterizace a kontroly práškového materiálu. Nejdůležitějšími vlastnostmi kovového prášku jsou chemické složení, velikost, tvar částic a povrch částic. Tyto vlastnosti také ovlivňují chování prášku při zhutňování, jeho strukturu a vlastnosti po slinutí. Všechny tyto charakteristiky a jejich vliv na výsledné vlastnosti materiálu jsou vzájemně propojeny [2].

3.2.1. Chemické složení






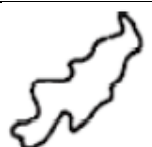



Obsah nečistot obsažených v prášku může výrazně ovlivnit jak zpracování, tak vlastnosti výsledného materiálu. Nečistota se může v prášku vyskytovat ve své elementární formě nebo ve formě sloučeniny. Nečistoty v prášku mají vliv na tvrdost částice a také na jejich chemickou reaktivitu během slinování. Tyto vlivy se pak liší v závislosti na formě, v jaké se nečistoty v prášku nacházejí [2].

Každý kovový prášek absorbuje velké množství vzdušné vlhkosti během manipulace a skladování, což může vést k oxidování povrchu částic [2].

3.2.2. Velikost a tvar částic

Tvar částic prášku je charakterizován poměrem objemu vůči povrchu. Charakterizace jednotlivých tvarů a způsoby, kterými jsou jednotlivé tvary připravovány jsou uvedeny v tab. 5. Při přípravě prášku dochází ke tvorbě částic různých velikostí, proto je třeba pro charakterizaci využít distribuční funkce [2].

Tab. 5: Tvary kovových částic a způsoby jejich přípravy [2]

Název tvaru	Způsob přípravy	Schéma tvaru
1D jehlicovitý	chemický rozklad	
2D dendrický	elektrolyticky	
3D sférický	atomizace karbonylu (Fe), srážení z roztoku	
nepravidelný	atomizační chemický rozklad	
úhlový	mechanická dezintegrace karbonylu (Ni)	
nepravidelný tyčový	chemický rozklad, mechanické rozmělnění	
vločka	mechanické rozmělnění	
kulatý	atomizační chemický rozklad	
porézní	redukce oxidů	

3.2.3. Povrch částic

Další důležitou charakteristikou je povrch částic. Při důkladném pozorování elektronovým mikroskopem lze pozorovat drobné výčnělky i na zdánlivě ideálním tvaru. Kovový prášek má vysoce zdrsňený povrch. Sledována je také kontaminace povrchu, či vznik aglomerátů částic prášku. Povrch částic významně ovlivňuje třecí síly mezi částicemi, které hrají důležitou roli při zpracovávání. Tyto síly se uplatňují při proudění, usazování nebo zhutňování prášku. Drsnost povrchu ovlivňuje také proces slinování a chemická reaktivita má tendenci se zvyšovat spolu s drsností povrchu [2].

3.3. Výroba práškových materiálů

To, jakým způsobem bude práškový materiál vyráběn, ovlivňují jeho specifické technologické a fyzikální vlastnosti. V praxi se používají čtyři základní způsoby výroby:

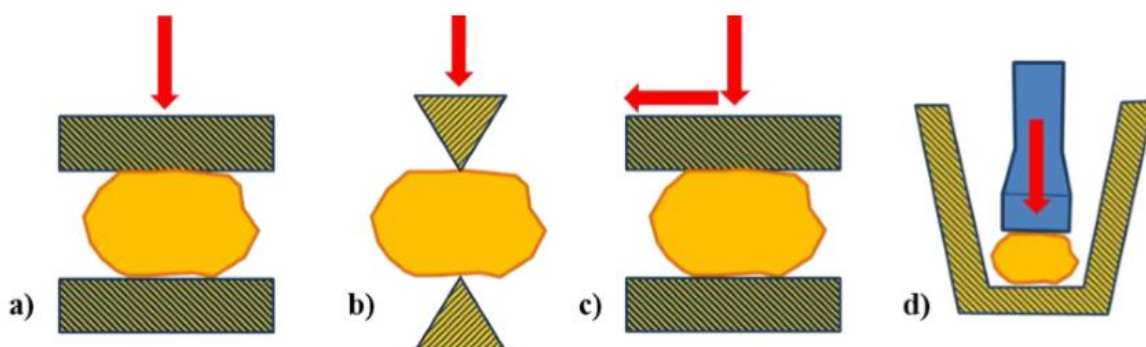
- a) Mechanický
- b) Fyzikálně-mechanický
- c) Chemický
- d) Fyzikálně-chemický

Aby mohl práškový materiál vzniknout, je potřeba dodat určité množství energie k vytvoření nového specifického povrchu. Volba správné technologie je závislá jak na typu prášku, tak na jeho následném použití [16].

3.3.1. Mechanický způsob výroby

Mechanické procesy, při nichž dochází k rozměňování, jsou založeny na přenosu mechanické energie na materiál. Dochází ke zvýšení mechanického napětí v krystalech materiálu, které vede ke vzniku trhlin, následované lomem. [16].

Čtyři základní mechanické rozměňovací procesy jsou tlak, stříh, otěr a náraz (viz obr. 4). V prvním případě dochází k vyvíjení jednostranného tlaku na materiál proti pevné podložce. Při stříhu dochází ke vzniku štěpného lomu. K otěru dochází při redukci velikosti částic třecím pohybem. Při nárazu dochází k rychlému úderu do materiálu [16].



Obr. 4: Schéma základních principů rozměňování: a) tlak, b) stříh, c) otěr, d) náraz [16]

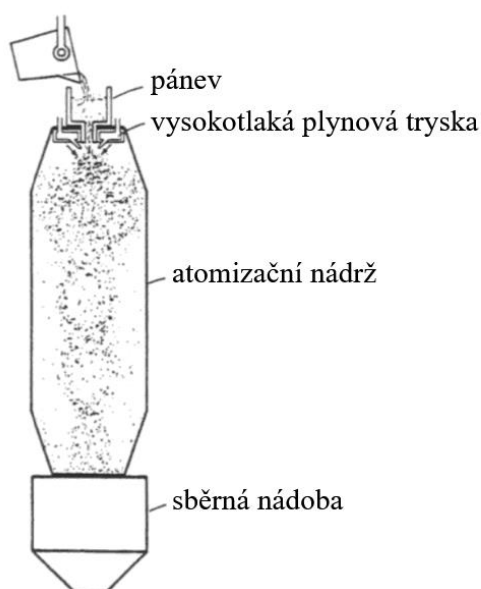
K drcení se využívají čelistové a kladivové drtiče. Čelistový drtič pracuje na principu pevné a pohyblivé čelisti a vytváří polotovary (hrubý prášek), který je dále zpracováván ve mlýnu [16].

K mletí dochází v mlýnech, jejichž nejjednodušším zástupcem je mlýn kulový. Jako mlecí tělesa se však nevyužívají pouze koule, ale také válečky, či tyče. Správná volba typu mlýnu a mlecích těles je závislá na typu mletého materiálu [16].

3.3.2. Fyzikálně-mechanický způsob výroby

Nejpoužívanějším způsobem výroby práškových kovů a slitin je atomizace taveniny, při níž dochází působením tlakového plynu, proudu tekutiny nebo odstředivou silou k rozstříknutí taveniny příslušného kovu. Takto rozstříknutá tavenina se rychle ochladí a prášek padá na dno sběrné nádoby (schéma zařízení je naznačeno na obr. 5). Tímto procesem lze produkovat prášky o nepravidelném tvaru a vysoké čistotě. Inertní plyn zamezuje vzniku vrstvy oxidů na jednotlivých částicích a nedochází k reakcím s okolní atmosférou [16, 17].

Nevýhodou atomizace může být použití trysek, které mohou do připravovaného prášku uvolňovat nežádoucí příměsi, případně vniknutí inertního plynu do pórů takto připraveného prášku [16, 17].



Obr. 5: Schéma atomizačního zařízení [17]

3.3.3. Chemický způsob výroby

Chemickým způsobem výroby práškových materiálů je redukce kovových sloučenin a oxidů železných i neželezných kovů. Redukčními procesy se vyrábí více než polovina světové produkce práškového železa. K redukci se využívají jak pevná, tak plynná redukční činidla. Nejčastěji se využívá uhlík nebo vodík v jejich elementární formě, ale i ve formě sloučenin či směsí [16].

3.3.4. Fyzikálně-chemický způsob výroby

Fyzikálně-chemickými, nebo také elektrochemickými metodami výroby lze vyrobit cca 60 různých kovů. Na taveninu nebo roztok soli příslušného kovu působí elektrický proud způsobující přesun iontů k elektrodě, přičemž na anodě dochází k oxidaci a na katodě k redukci. S tímto způsobem výroby se však setkáváme primárně v laboratorním prostředí, jelikož je celý proces technicky náročný. Lze získat velmi čisté a pevné částice. Takto vytvořený prášek je však následně nutné podrobit dalším úpravám, což je spolu s vysokou cenou této technologie jednou z jejích nevýhod [16].

3.4. Zhutňování práškových materiálů

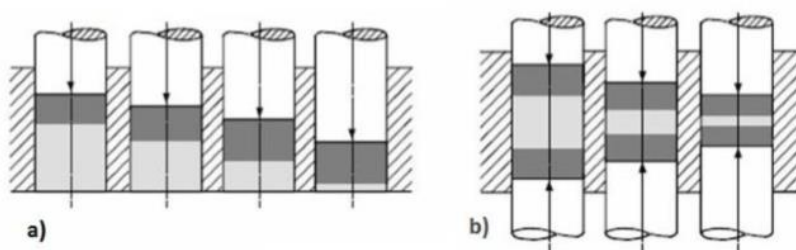
Zhutňováním prášku dochází k dosažení požadovaných tvarů, rozměrů a mechanických vlastností výrobku. Primárním cílem zhutňování je snaha o dosažení co nejvyšší homogenity v celém objemu, minimální pórovitosti a zvětšení hmotnosti výrobku. Primární dělení zhutňovacích metod je na zhutňování za použití tlaku a na zhutňování bez použití tlaku. Dále lze tyto procesy rozdělit, zda se provádějí za tepla nebo za studena [18].

3.4.1. Lisování

Lisování je nejpoužívanějším způsobem tvarování a je vhodné pro výrobu běžných výrobků i pro přípravu polotovarů pro kování. Dle typu aplikace takto zhutněného materiálu se odvíjí tvar a relativní hustota výrobku. Výchozím materiálem pro lisování je prášek obsahující více než 50 % pórů. Porozitu lze regulovat velikostí a distribucí částic. Jsou-li použity částice o různých velikostech, bude pórovitost nižší, jelikož menší částice vyplní prostor mezi většími částicemi. Míru zhutnění však ovlivňuje i tvar a vlastní pórovitost částic [18].

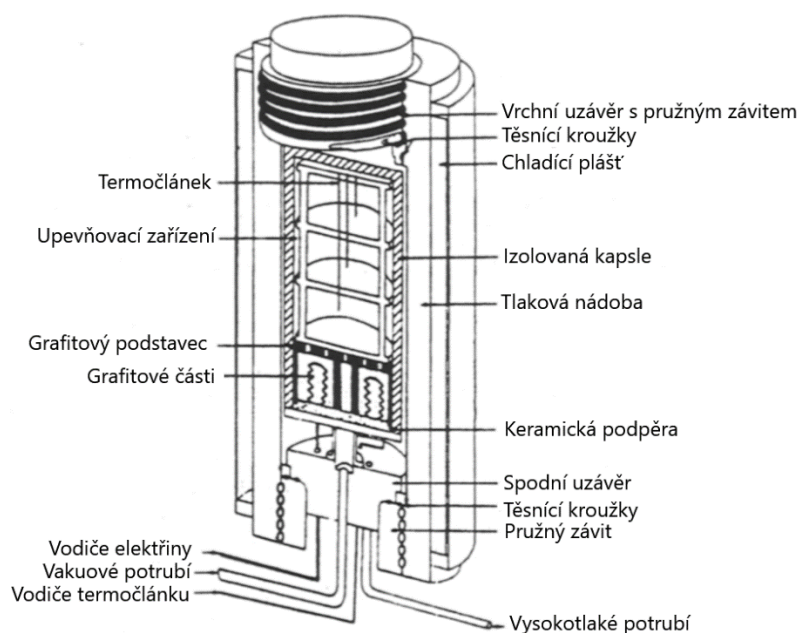
Prášek, na rozdíl od kapaliny, nezateká do všech koutů formy, proto jej není možné lisovat do jakýchkoli tvarů. Nedochází v něm, na rozdíl od kapaliny, ke vzniku hydrostatického tlaku, a tudíž nedochází k rovnoměrnému rozložení tlaku ve všech směrech. Jelikož není rozdělení tlaku v objemu výlisku rovnoměrné, výsledná struktura není homogenní, a také hustota se liší v jednotlivých místech výrobku [18].

Lisování se dělí na jednosměrné, obousměrné a izostatické [16]. Při jednosměrném lisování dochází k působení tlaku pouze z jedné strany, tedy jedním razníkem, druhý je statický. Vlivem tření dochází k nerovnoměrnému rozložení hustoty. Výsledkem je vyšší hustota výlisku v horní části (u pohyblivého razníku). Pokud je výška lisovacího materiálu příliš velká, používá se obousměrné lisování. Během obousměrného lisování jsou oba razníky pohyblivé a na výlisek je tedy působeno tlakem z obou stran. To způsobí zvýšení hustoty materiálu v horní i spodní části výlisku, zatímco střední část zůstává neutrální [18]. Na obr. 6 je schematicky vyobrazeno jednosměrné a obousměrné lisování.



Obr. 6: Schéma lisovacích metod: a) jednosměrné; b) obousměrné [16]

Jednostranné ani dvoustranné lisování však neumožňuje lisování složitějších tvarů, a proto se používá také izostatické lisování. Při něm je práškový materiál nejprve uzavřen do elastického pouzdra, které je následně vloženo do zápustky a během lisování umožňuje rovnoměrné rozložení tlaku [18]. Schéma tohoto procesu je znázorněno na obr. 7. Použité elastické pouzdro vykazuje za vysokých tlaků vlastností kapaliny, aby docházelo k přenosu izostatického tlaku na práškový kov. Za normálního tlaku má však pouzdro vlastnosti pevné látky, aby nedocházelo k deformacím během plnění a zároveň ke změně tvaru výrobku. Dále musí být tato součástka chemicky odolná vůči působení kovového prášku během celého procesu lisování. Kritickým problémem je tedy správná volba materiálu pouzdra. Používají se kovová pouzdra svařená z tenkých plechů nebo keramické formy [17, 18].



Obr. 7: Schéma izostatického lisování za tepla [17]

Lisování za tepla

Při lisování za tepla musí být materiál lisovacích forem odolný vůči vysokým teplotám [18]. Do 600 °C se používají žárovevné oceli, při teplotách do 3 000 °C se používají keramické, případně grafitové materiály [16]. Běžně se využívají teploty v rozmezí 500–1 300 °C [19]. Pro zamezení oxidace používaného prášku se využívá krytu s ochrannou atmosférou. K ohřevu se využívá ohřívací trubka nebo ohřívací spirála. Je možné také využít průchodu proudu přes razníky, či ohřívat přímo matici [16].

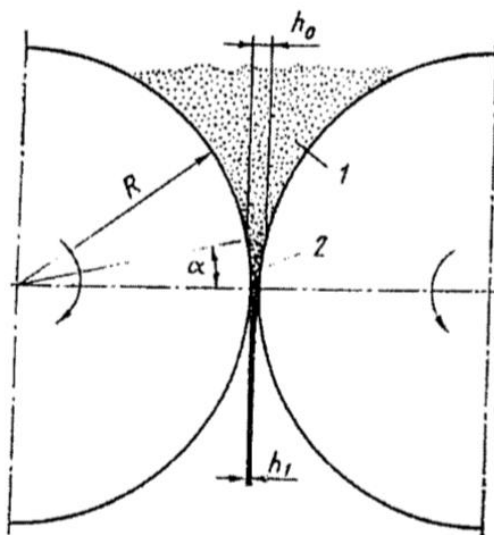
Teplota během lisování ovlivňuje odpor materiálu vůči plastické deformaci. Ten se vzrůstající teplotou klesá, a tudíž klesá i tlak, který je nutný k lisování. Výhoda lisování za tepla tkví v dosažení nižší pórovitosti, jelikož při samotném lisování dochází vlivem vysoké

teploty ke slinování. Během lisování za tepla je plyn vytlačen z pórů již během lisování [18]. Nevýhodou je pak malá produktivita práce a velké opotřebení lisovacích matic [16].

Lisování za tepla probíhá ve třech krocích. Zhutňování začíná při pokojové teplotě, která je lineárně navyšována. Na konci tohoto kroku dosahuje hustota prášku 50–70 % hustoty plně zhutněného materiálu. Ve druhém kroku je prášková hmota získaná v prvním kroku zhutněna, aniž by docházelo k dalšímu zvyšování teploty. V posledním kroku dochází k lineárnímu snižování teploty. Během všech třech kroků dochází k soustavnému tlakovému působení razníků. Na konci procesu dosahuje prášek hustoty 90–100 % teoretické hustoty [19].

3.4.2. Válcování

Dalším způsobem zhutňování kovového prášku je válcování, během něhož dochází k výrobě kovových pásů. Kovový prášek se přivádí násypkou do mezery mezi válci a vystupuje jako kompaktní stlačený pás o hustotě 80–85 % teoretické hustoty. Nejdůležitější vliv na průběh válcování má tvar částic a jejich stlačitelnost. Válce mlýnů mohou být uspořádány svisle nebo vodorovně [2]. Schéma tohoto procesu je uvedeno na obr. 8.

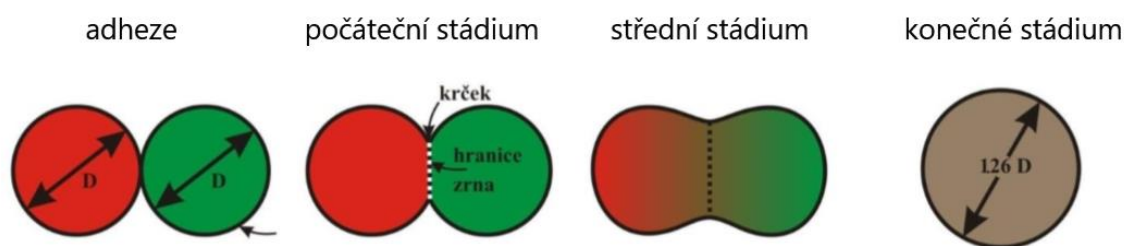


Obr. 8: Schéma válcování: 1 – nezhutněný prášek; 2 – zóna zhutňování (h_0 – vstupní tloušťka, h_1 – konečná tloušťka pásu, α – úhel záběru, R – poloměr válců) [18]

3.5. Slinování

Během slinování dochází ve výlisku ke zhutnění prášku v důsledku fyzikálních procesů. Hnací silou tohoto procesu je vysoká povrchová energie prášku, jelikož se systém snaží povrchovou energii snížit. Slinování probíhá tím rychleji, čím jsou jeho součásti menší. Aktivační teplo dodané do systému uvede do chodu mechanismus difuze. Ta začíná na styčných plochách jednotlivých částic jako difuze povrchová, přičemž následným zvyšováním teplot dochází k difuzi objemové [20].

Proces slinování lze rozdělit do třech stádií. V počátečním stádiu dochází ke vzniku styčných ploch a k jejich růstu. Ve středním stádiu dochází k rychlému a zároveň největšímu smrštění. Jakmile jsou styčné plochy dostatečně velké, ztrácí původní částice svou identitu a dochází k vytvoření koherentní sítě pórů. V konečném stádiu dochází k postupnému přibližování k teoretické hustotě a zvětšuje se podíl uzavřených pórů a dochází k jejich sferoidizaci (sbalování do kulovitých útvarů). Pokud je v takových pórech uzavřen plyn, nemůže dojít k dalšímu zhutňování [18]. Jednotlivá stádía procesu jsou znázorněna na obr. 9.



Obr. 9: Schéma stádií slinování [16]

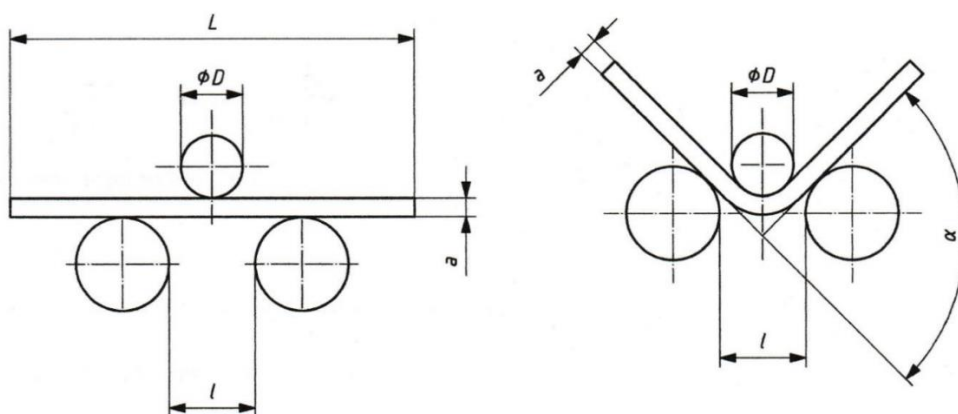
Důsledkem slinování ubývá porozity a dochází ke zhutňování. Slinování může být urychleno, pokud jsou částice plasticky zdeformovány nebo pokud je přítomna kapalná fáze tvorbou eutetik u legovaných prášků. Pokud je následně vyvinut na lisovaný materiál tlak, dostane výlisek konečný tvar [20].

3.6. Charakterizace materiálu - zkouška ohybem

V ohybu dochází k namáhání v průřezu měřeného tělesa zatíženého dvojicí příčných sil procházející podélnou osou tělesa. Jedná se o kombinaci tahového a tlakového namáhání. Nejčastěji se používají tři typy ohybových zkoušek, a to ohyb vetknutého tělesa, třibodový ohyb a čtyřbodový ohyb. Ke zkoušce samotné se používají zkušební tyče kruhového, čtvercového, obdélníkového nebo polygonálního průřezu. Účelem zkoušky je získat závislost síly na průhybu tělesa. Průhyb je měřen snímačem přemístění středu tyče vzhledem k nejbližším oporám [21–23].

Ohybový moment vyvolává v jedné polovině průřezu tah a v druhé polovině průřezu tlak. Mezi oběma těmito vrstvami se nachází neutrální vrstva, v níž je nulové napětí. Tato vrstva je totožná s geometrickou osou pouze v případě, že má materiál shodný modul pružnosti v tahu i v tlaku. Pokud tomu tak není, posouvá se neutrální pásma směrem k tužší straně. Jakmile dojde v materiálu k překonání meze skluzu v tahu či tlaku, dojde také k plastické deformaci na tahané straně [22].

Během zkoušky třibodovým ohybem dochází k plynulému zatěžování zkušební tělesa až do dosažení požadovaného úhlu ohybu. Rychlost deformace se volí tak, aby během měření bylo dosaženo plastické deformace. Zkouška se provádí při laboratorní teplotě v rozmezí 10–35 °C, v řízených podmínkách při teplotě (23 ± 5) °C. Zkoumané těleso se položí na dvě opory, načež je shora trnem, jehož velikost určuje norma, aplikováno tíhové zatížení na střed zkoumaného tělesa [21–23]. Jakékoli oblasti materiálu ovlivněné stříhem, řezáním, plamenem nebo jinými podobnými operacemi při odběru vzorků k výrobě zkušebních těles, musí být odstraněny [23]. Schéma zařízení pro zkoušku třibodovým ohybem je uvedeno na obr. 10.



Obr. 10: Schéma ohýbacího přípravku s podpěrami a trnem (L – délka zkušební tělesa, D – průměr trnu, l – vzdálenost mezi podpěrami, a – tloušťka zkušební tělesa, α – úhel ohybu) [23]

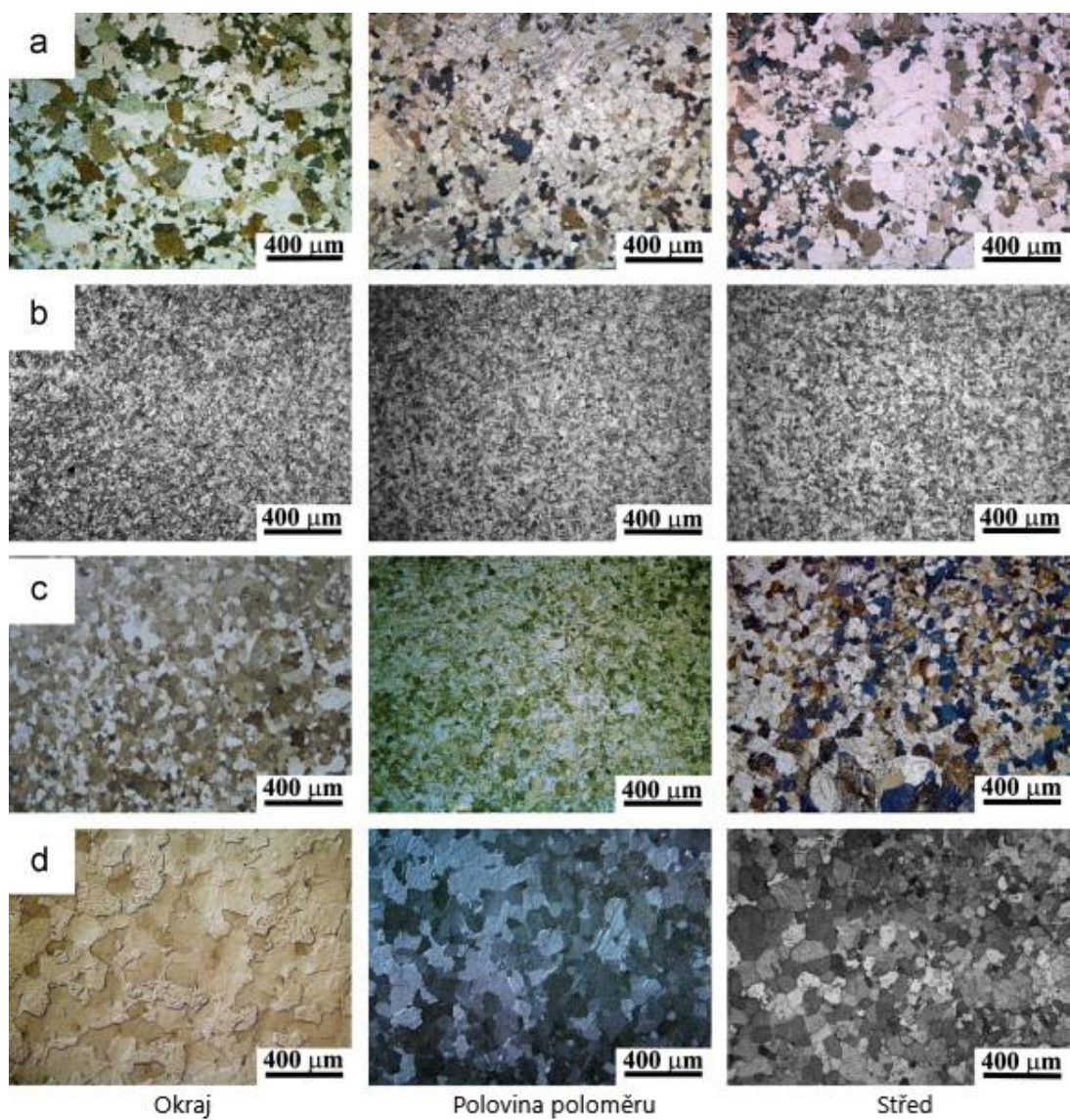
3.7. Současný výzkum

Mikrostruktura a mechanické vlastnosti čistého zinku

B. Srinivasarao a kolektiv ve své práci zpracovávali vysokotlakou torzí (dále jen HPT) při pokojové teplotě čistý Zn, aby mohli vyhodnotit vliv této metody na plastickou deformaci tohoto materiálu [24].

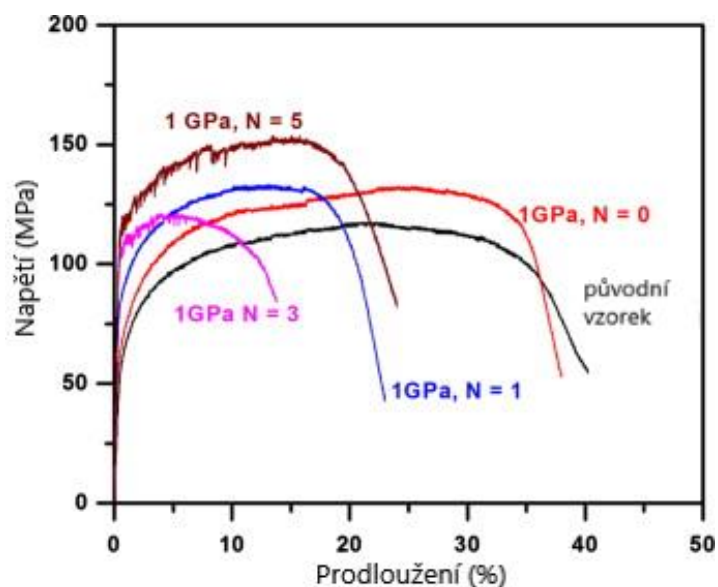
Během experimentu byla použita za tepla extrudovaná tyč o průměru 10 mm a délce 100 mm vyrobená z komerčně dodávaného čistého Zn s průměrnou velikostí zrn 48 μm . Tyč byla následně nařezána na kotouče o tloušťce 0,9 mm, na kterých byla prováděna vysokotlaká torze při tlaku 1 GPa a při rychlosti 1 ot./min. Na vzorky byl vždy použit jiný počet otáček, a to 0, 1, 3 a 5. Během celého experimentu, mimo manipulaci, byly vzorky uchovávány v chladničce [24].

Mikrostruktury jednotlivých vzorků se po aplikaci HPT značně lišily, jak lze pozorovat na obr. 11. Snímky vlevo zachycují strukturu na okraji vzorku, snímky uprostřed v polovině poloměru a snímky vpravo ve středu vzorku. Při použití 1 otáčky došlo ke zjemnění zrn na velikost přibližně 20 μm (viz obr. 11b). Se zvyšujícím se počtem otáček rostla velikost zrn. Toto zvětšení bylo dáno především tím, že rovina pozorování byla kolmá s osou zatížení. Při aplikaci 3 a 5 otáček došlo ke zvýšení průměrné velikosti zrn až na 48 μm a 80 μm (viz obr. 11c, d), přičemž byly velikosti zrn nerovnoměrně distribuovány. S velikostí zrn souvisela i mikrotvrdost materiálu - čím byla zrna větší, tím nižší byla tvrdost, která se v tomto případě pohybovala v rozmezí 30–40 HV 0,49. Během HPT docházelo ke vzniku hrubých zrn a pevnost materiálu se dramaticky zvyšovala. Takto zpracované vzorky měly vysokou mez skluzu v podélném směru, avšak hodnoty mikrotvrdosti zůstávaly do určitého bodu podobné hodnotám žíhaného materiálu [24].



Obr. 11: Snímky struktury čistého zinku upraveného metodou HPT při tlaku 1 GP: a) 0 otáček, b) 1 otáčka, c) 3 otáčky, d) 5 otáček [24]

Měřena byla také mez kluzu a tažnost. Materiál před zpracováním pomocí HPT dosahuje nejnižší meze kluzu, avšak nejvyšší tažnosti. Mírně vyšší mez kluzu a téměř shodné hodnoty tažnosti byly naměřeny u vzorku s 0 otáčkami. Mez kluzu se s rostoucím počtem otáček stále zvyšovala. Vzorek, na který bylo aplikováno 5 otáček, má nejvyšší mez kluzu, a zároveň největší zrna. Průběh tahových zkoušek je uveden na obr. 12 [24].

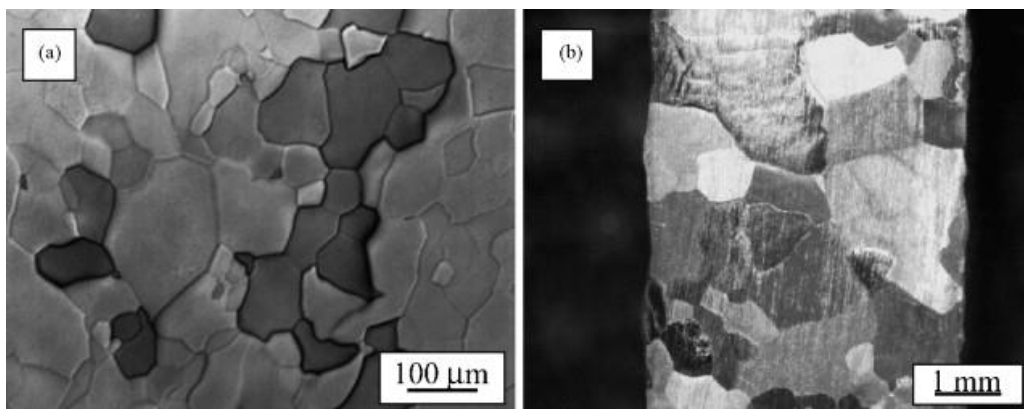


Obr. 12: Závislost napětí na prodloužení pro čistý zinek upravený metodou HPT [24]

Vlastnosti vysoce čistého polykrystalického zinku

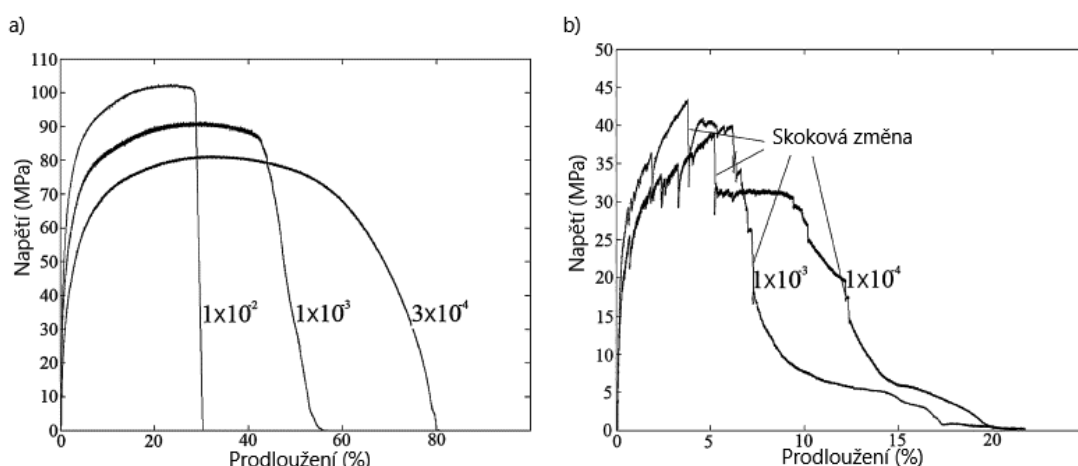
Výzkum, jímž se zabývala Jing Liu s kolektivem, byl zaměřen na změny mechanických vlastností čistého polykrystalického zinku o dvou různých velikostech zrn při různých rychlostech deformace. Bylo pozorováno deformační a lomové chování [25].

Vstupní surovinou byly zinkové tyče o čistotě 99,999%, které byly umístěny do vakuové pece naplněné argonem za účelem odkysličení. Tyče byly roztaveny a udržovány po dobu 4 hodin v argonové atmosféře při teplotě 520 °C, načež byly odlity 12 mm hrubé desky. Desky byly za tepla válcovány na tloušťku 6 mm a řezány na menší části o délce 20 mm. Jedna skupina vzorků byla následně žihána při 150 °C a druhá při 260 °C po dobu 2 hodin a jejich povrchy byly poté naleptány. Při nižší teplotě docházelo k tvorbě menších zrn o průměrné velikosti 70 μm a při vyšší teplotě k tvorbě zrn větších o velikosti více než 1 mm, jak je patrné z obr. 13 [25].



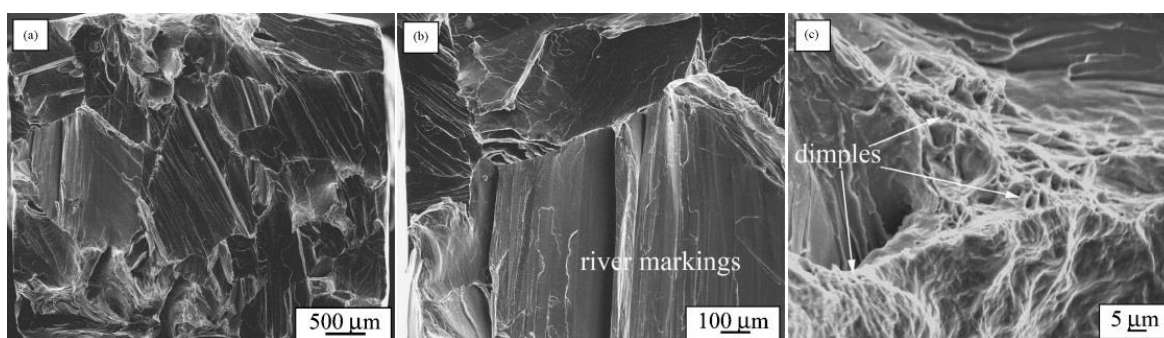
Obr. 13: Snímky struktury jednotlivých vzorků polykrystalického zinku: a) žihány při 150 °C; b) žihány při 260 °C [25]

Tahové zkoušky byly prováděny při laboratorní teplotě na přístroji Instron 8871 při deformačních rychlostech 10^{-4} s^{-1} , $3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, 10^{-3} s^{-1} a 10^{-2} s^{-1} a povrch byl pozorován rastrovacím elektronovým mikroskopem (SEM). Z tahových křivek na obr. 14b je patrné, že pevnost v tahu u hrubozrnných vzorků při nejvyšší rychlosti deformace dosahovala 40 MPa. U jemnozrnných vzorků bylo při nejvyšší rychlosti deformace dosaženo až 100 MPa (viz obr. 14a). Jak u hrubozrnných, tak u jemnozrnných vzorků bylo poté pozorováno, že se zvyšující se rychlostí deformace dochází k vyšší pevnosti v tahu. Tento jev byl způsoben tím, že při vyšších rychlostech nevznikaly v materiálu vnitřní trhliny a došlo rovnou k lomu v celém průřezu vzorku [25].



Obr. 14: Závislost napětí na prodloužení jednotlivých vzorků polykrystalického zinku pro různé deformační rychlosti: a) žíhány při 150 °C; b) žíhány při 260 °C [25]

Lomové plochy po tahové zkoušce jsou znázorněny na obr. 15. Typický je zde štěpný lom, říčková kresba na povrchu a trhliny a prohlubně na hranicích zrn [25].

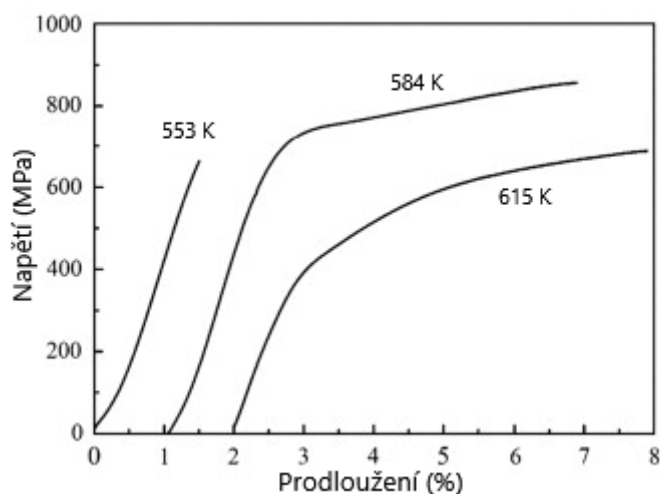


Obr. 15: Snímky struktury lomové plochy po tahové zkoušce: a) povrch vzorku, b) river markings – říčková kresba, c) dimples – prohlubně [25]

Mg-Zn-Ca slitiny připravené rozprašováním a lisováním za tepla

Y. F. Zhao a kolektiv zkoumali vysokopevnostní slitinu Mg-Zn-Ca s obsahem 22 hm. % Zn a 5 hm. % Ca připravenou roztavením vysoce čistých kovů ve vakuu a následnou atomizací. Prášky s průměrem částic v rozmezí 48–75 μm byly lisovány za horka při 553 K, 584 K a 615 K pod tlakem 800 MPa v argonové atmosféře do tvaru válců o rozměrech $10 \times 10 \text{ mm}^2$ [26].

Vzorek připravený při teplotě 553 K dosahoval pevnosti v tahu 663 MPa s prodloužením 1,55 %. Vzorek lisovaný při 584 K vykazuje mez kluzu při asi 696 MPa a maximální napětí 857 MPa při prodloužení 4,37 %. Vzorek připravený při teplotě 615 K vykazuje nižší mez kluzu a pevnost v tahu, a to 387 MPa a 688 MPa, než předchozí vzorek. Dosahuje však podobných hodnot plastické deformace. Tahové křivky pro všechny vzorky jsou znázorněny na obr. 16. Bylo zjištěno, že vhodnou teplotou slinování lze získat vysokopevnostní slitinu Mg-Zn-Ca s pevným spojením jednotlivých částic [26].

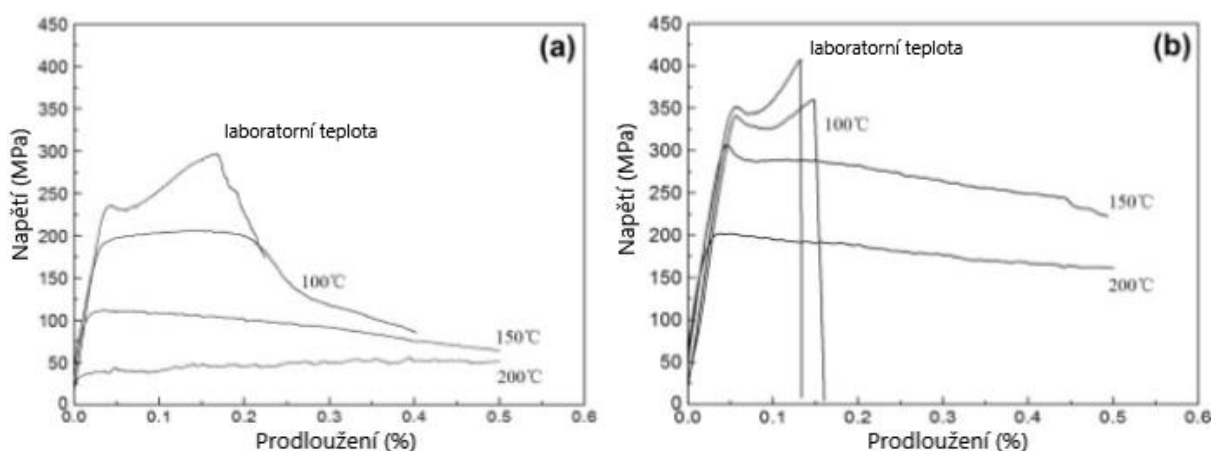


Obr. 16: Závislost napětí na prodloužení pro slitiny 73Mg-22Zn-5Ca, lisované při teplotách 553 K, 584 K a 615 K [26]

Mikrostruktura a mechanické vlastnosti slitin Mg-6Zn a Mg-6Zn-5Ca

Ve svém článku rozebírá Zhou Tao a kolektiv vliv Ca na mechanické vlastnosti a mikrostrukturu připravených slitin při laboratorní i zvýšené teplotě. Byly připraveny slitiny Mg-Zn s obsahem 6 hm.% Zn a Mg-Zn-Ca s obsahem 6 hm.% Zn a 5 hm.% Ca. Vysocí čisté kovy byly nejdříve roztaveny v argonové atmosféře v ocelovém kelímku a poté rozprašovány a chlazený dvojicí měděných válců. Takto zpracované práškové částice měly velikost okolo 120 μm . Následně byly práškové kovy v požadovaném poměru lisovány za tepla při 300 °C v argonové atmosféře. Výlisky byly extrudovány při 330 °C pro slitinu Mg-6Zn a při 380 °C pro slitinu Mg-6Zn-5Ca. Takto zpracované extrudované tyče byly následně nařezány na válcové vzorky o výšce 10,5 mm a průměru 7 mm na nichž byly prováděny tlakové zkoušky deformační rychlostí $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ při laboratorní teplotě 100 °C, 150 °C a 200 °C [27].

Přidáním 5 hm.% Ca do slitiny byla pozorována výrazně jemnější mikrostruktura slitiny o velikosti zrn 500 nm až 1 μm . To vedlo ke zvýšení pevnosti slitiny v tlaku až na 408 MPa při laboratorní teplotě. Při teplotě 200 °C byla pevnost 202 MPa, což způsobila přítomnost intermetalických fází (primárně $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$). K porovnání hodnot pevností při různých teplotách pro obě připravené slitiny slouží obr. 17. Z vyobrazených závislostí napětí na prodloužení pro slitiny lze pozorovat, že u slitiny hořčíku zjemnění zrna podstatně zvyšuje pevnost při pokojové teplotě. S přidavkem Ca do slitiny byla vylepšena mikrostruktura a objemová hustota jemných disperzních částic se významně zvýšila [27].

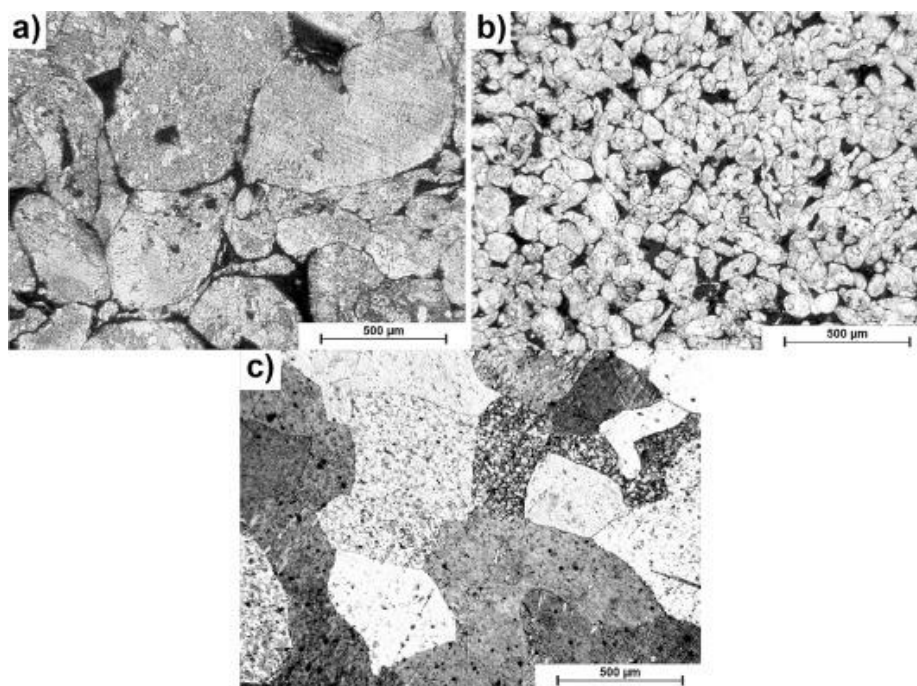


Obr. 17: Závislost napětí na prodloužení pro slitiny: a) Mg-Zn, b) Mg-Zn-Ca [27]

Příprava a charakterizace porézního zinku

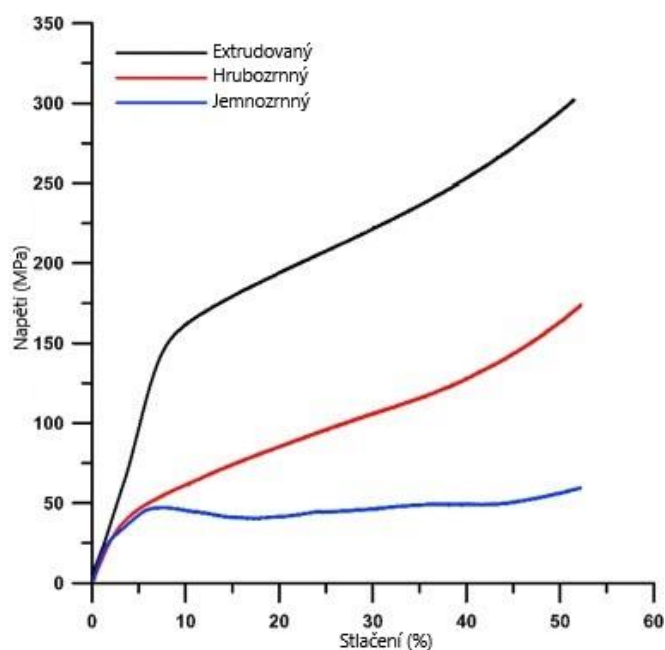
Jaroslav Čapek a kolektiv v článku charakterizují porézní zinkový materiál připravený plazmovým slinováním. Jako výchozí materiál byly použity dva typy zinkových prášků. Jeden s čistotou 99,8 hm.% a velikostí částic 600–850 μm a druhý s čistotou 99,9 hm.% a velikostí částic 40–100 μm . Následně bylo naváženo 10 g prášku, který byl slinován ve válcové grafitové matrici s vnitřním průměrem 20 mm při tlaku 5 MPa a teplotě 300 °C v argonové atmosféře. Jako standard byl použit extrudovaný zinek o čistotě 99,9 hm.% [28].

Na obr. 18 je vyobrazena mikrostruktura připravených materiálů. Původní částice prášků jsou dobře rozeznatelné, avšak jejich tvar byl během zhutňování výrazně deformován. Mezi částicemi byly pozorovány difuzní spoje a uzavřené póry. Celková pórovitost obou typů vzorků byla podobná, a to $(20,2 \pm 1,4) \%$ a $(21,2 \pm 1,9) \%$. Vyšší počet pórů byl však pozorován u zinku s většími částicemi, jimiž byla také větší pórovitost způsobena. Extrudovaný zinek byl tvořen rovnoosými zrny o velikosti několika set mikrometrů, což znamená, že během extruze došlo k dynamické rekrytalizaci [28].



Obr. 18: Mikrostruktura porézního zinkového materiálu: a) hrubozrnný, b) jemnozrnný, c) extrudovaný [28]

Pozorována byla také závislost tlakového namáhání na deformaci (viz obr. 19). Nejvyšší hodnoty byly naměřeny pro extrudovaný zinek. Moduly pružnosti obou porézních materiálů byly téměř stejné, zatímco mez kluzu byla u hrubozrnného materiálu o 10 MPa větší. Póry v tomto případě působí jako koncentrátoři napětí a krčky jsou kritickými místy v mikrostruktuře, proto rostoucí počet podobných defektů snižuje mez kluzu [28].

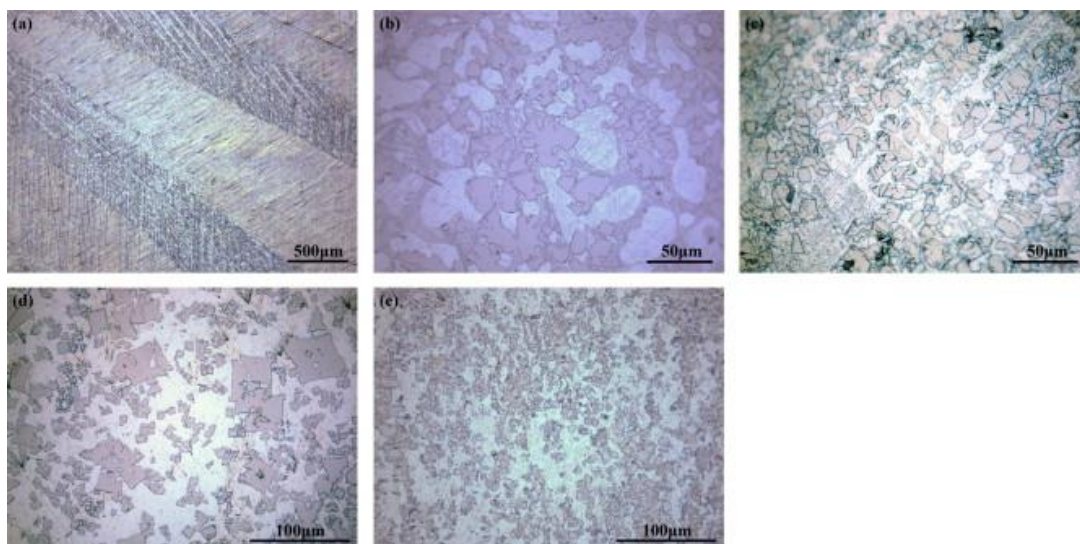


Obr. 19: Závislost napětí na stlačení porézního zinkového materiálu [28]

Návrh a charakterizace nových biodegradabilních ternárních slitin na bázi zinku

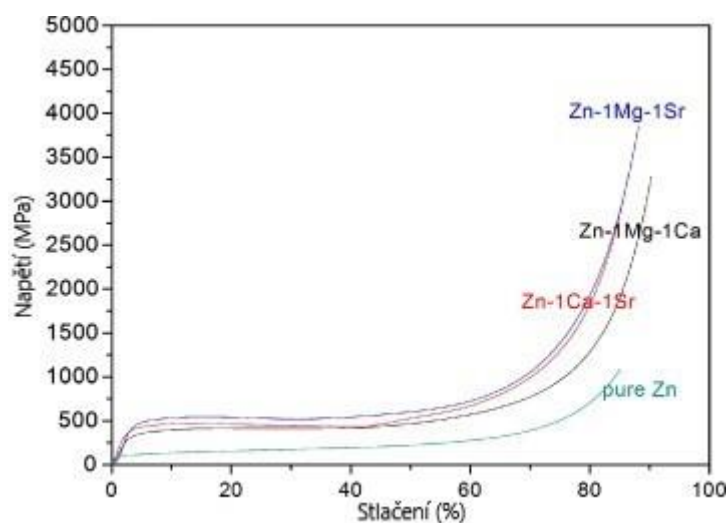
Huafang Li a kolektiv ve své práci připravovali ternární slitiny na bázi zinku se složením Zn-1Mg-1Ca, Zn-1Mg-1Sr a Zn-1Ca-1Sr. Příprava probíhala v grafitovém kelímku v ochranné atmosféře a slitiny byly ve formě ingotu válcovány a extrudovány za tepla. Všechny vzorky byly následně vyčištěny SiC brusným papírem a podrobeny ultrazvukovému čištění v acetonu, etanolu a destilované vodě po dobu 15 minut [29].

Mikrostruktury čistého Zn a připravených slitin jsou vyobrazeny na obr. 20. Lze pozorovat, že čistý zinek dosahuje velikostí zrn až 500 μm . Ternární slitiny jsou složeny z dendridů Zn a eutektické směsi. Velikost zrn ternárních slitin je 10–50 μm , což je až 10× menší hodnota než u čistého Zn. Válcováním bylo dosaženo homogennější struktury a velikost zrn je menší ve srovnání s jejich odlitky [29].



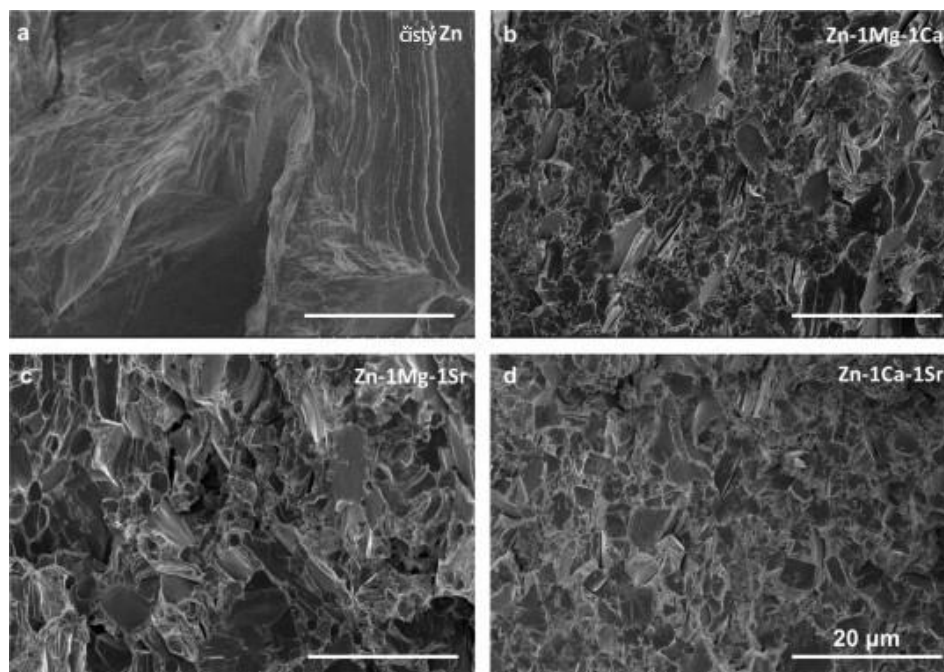
Obr. 20: Mikrostruktura připravených vzorků: a) čistý Zn, b) odlitý Zn-Mg-Ca, c) válcovaný Zn-Mg-Ca, d) odlitý Zn-Ca-Sr, e) válcovaný Zn-Ca-Sr [29]

Na obr. 21 je znázorněna závislost tlakového namáhání na deformaci. Z křivek je zřejmé, že vzorky ternárních slitin vykazují plastickou charakteristiku při stlačování. Vzhledem k této charakteristice a podmínkám tlakových zkoušek, nelze dosáhnout maximální pevnosti v tlaku, ale pouze meze kluzu. Je také patrné, že pevnost v tlaku byla zlepšena z cca 100 MPa pro čistý zinek na 300–400 MPa pro ternární slitiny, což dokazuje účinnost legování [29].



Obr. 21: Závislost napětí na stlačení čistého Zn a ternárních slitin na bázi Zn [29]

Na obr. 22 lze pozorovat lomové plochy jednotlivých vzorků, přičemž na povrchu lomu čistého Zn jsou patrné trhliny. U vzorků ternárních slitin Zn byly pozorovány rovnoměrné prohlubně, které odpovídaly zjemněným a vyrovnaným zrnům po přidání příslušných legujících prvků. Tyto prvky podporovaly houževnatost Zn [29].



Obr. 22: Mikrosnímek lomové plochy válcovaných vzorků [29]

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1. Metodika

Prvkové složení a tvar částic výchozího materiálu bylo zjištěno pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM) EVO LS 10 od firmy Zeiss vybaveného energiově disperzním spektroskopem (EDS).

Příprava materiálu pro experimentální část probíhala v rukavicovém boxu Nitrogen Dry Box 850-NB/110 v dusíkové atmosféře. Prášek byl dávkován do míchací nádoby, ve které byla směs míchána po dobu 1 h rychlostí 100 ot./min. Takto připravená směs byla převedena do ocelové lisovnice o průměru 19,8 mm, kde byl prášek obousměrně lisován při teplotě 400 °C a tlaku 500 MPa. Tímto způsobem byly připraveny vzorky s obsahem 5 a 10 hm. % Ca

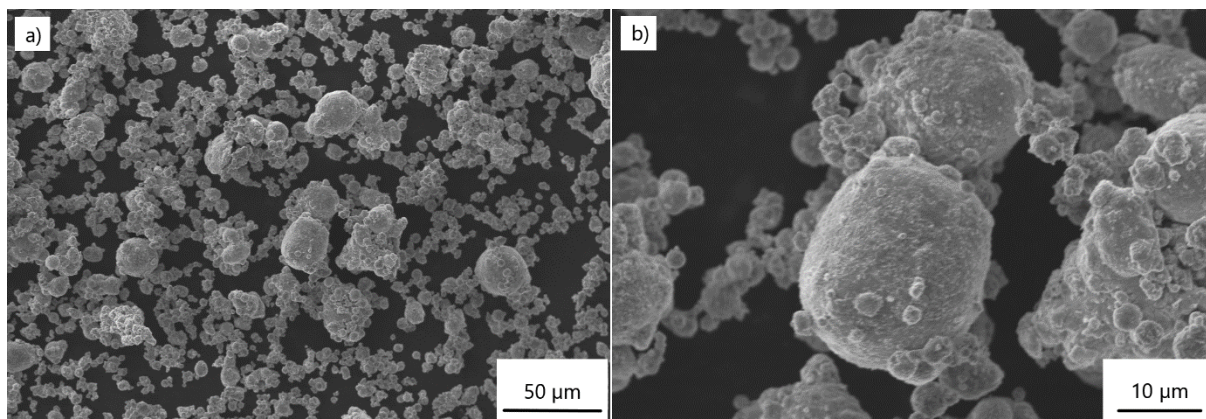
Takto připravený materiál byl dělen univerzálním rozbrušovacím přístrojem Secotom 50. Vzorky byly následně zalité do dvousložkové epoxidové pryskyřice a broušeny brusnými kotouči o zrnitosti 320, 600, 1 200 μm , pro jemné broušení byl pak použit kotouč o zrnitosti 9 μm . K leštění bylo použito 3, 1 a 0,25 μm diamantové pasty nanesené na nosný leštící kotouč. Broušení i leštění probíhalo na přístroji Tegramin-25 a jako smáčedlo byl vzhledem na korozní odolnost vzorků použit isopropanol.

Metalografické hodnocení probíhalo na světelném mikroskopu Zeiss Axio Observer Z1M.

Pevnost v ohybu byla měřena na vzorcích o rozměrech 4×4×18 mm zkouškou tříbodovým ohybem se vzdáleností podpěr 16 mm a poloměrem trnu 2,5 mm. Zkouška byla prováděna na přístroji Zwick Z020 podle ČSN EN ISO 7438. Následné fraktografické hodnocení bylo prováděno rastrovacím elektronovým mikroskopem Zeiss EVO LS 10.

4.2. Základní materiál

Prvním ze základních materiálů pro přípravu vzorků byl komerční Zn prášek od firmy Goodfellow Cambridge Limited o čistotě 99,8 % a s průměrnou velikostí částic 7,5 μm . Pomocí SEM bylo pozorováno, že částice mají kulovitý tvar a největší částice dosahují velikostí až 25 μm , zatímco nejmenší částice byly velké cca 1 μm . Z obr. 23 je také patrné shlukování částic do větších aglomerátů. Prvkové složení Zn prášku je uvedeno v tab. 6.

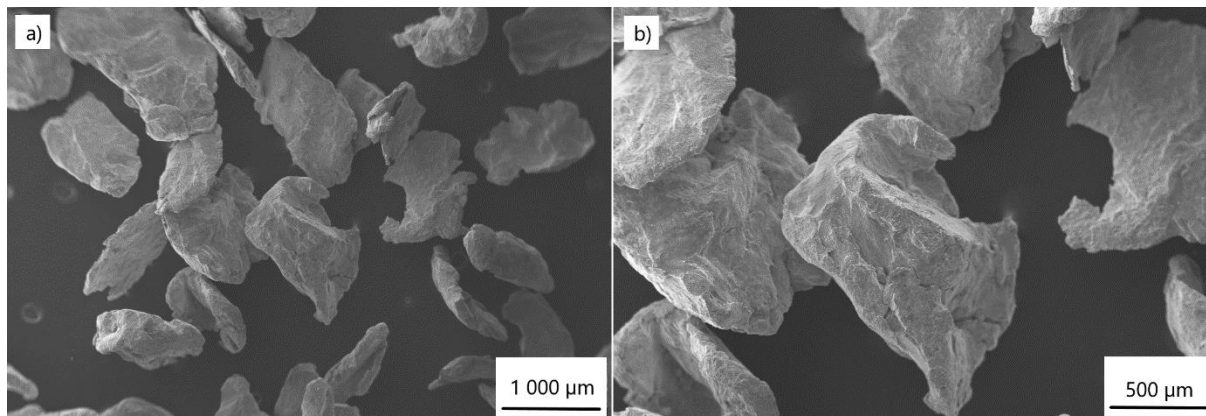


Obr. 23: a) Mikrostruktura práškového Zn, b) detail částice

Tab. 6: Prvkové složení Zn prášku stanovené pomocí EDS

Prvek	Zn	O
hm. %	88,6	11,4
at. %	34,4	65,6

Druhým z výchozích materiálů pro přípravu vzorků byl komerční Ca prášek od firmy Alfa Aesar o čistotě 99,5 % s deklarovanou průměrnou velikostí částic 1 250 μm . Na obr. 24 lze pozorovat nepravidelný tvar částic. Největší pozorované částice dosahovaly velikosti až 2 000 μm . Prvkové složení Ca prášku je uvedeno v tab. 7.



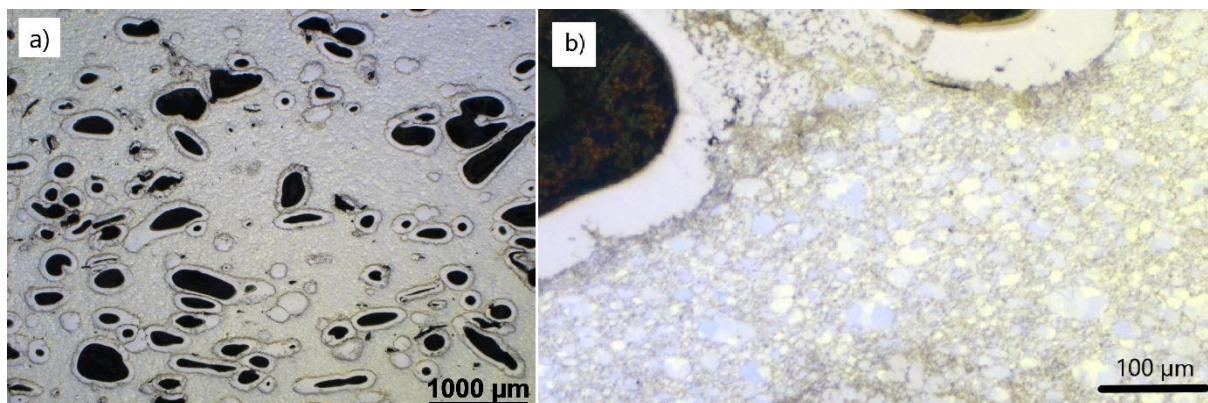
Obr. 24: a) Mikrostruktura práškového Ca, b) detail částice

Tab. 7: Prvkové složení Ca prášku stanovené pomocí EDS

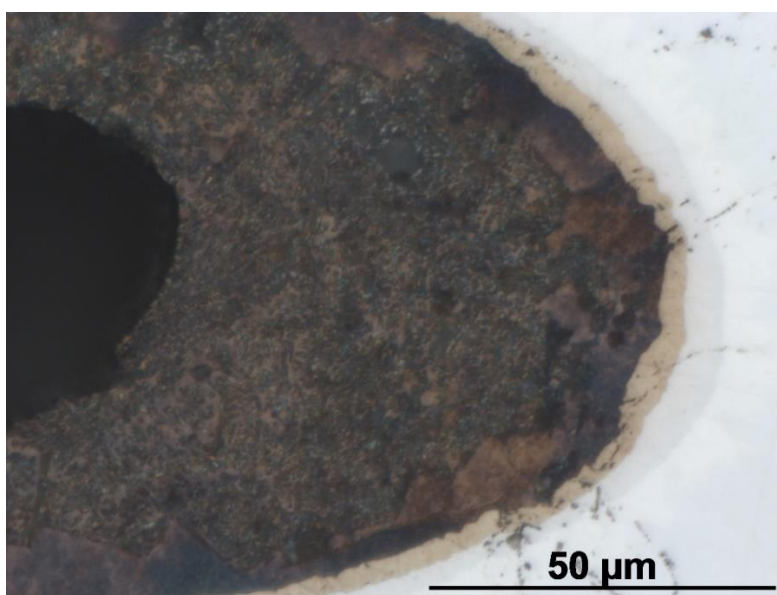
Prvek	Ca	O
hm. %	40,6	63,2
at. %	59,4	36,8

4.3. Metalografické hodnocení

Mikrostruktura vzorků obsahující 5 hm.% Ca je znázorněna na obr. 25. Lze pozorovat, že Zn tvořící matici a také Ca podléhaly plastické deformaci. Dále je z mikrostruktury patrné, že docházelo ke shlukování částic Ca. Na hranicích Ca částic lze pozorovat vznik intermetalických fází a jejich detail je vyfocen na obr. 26.

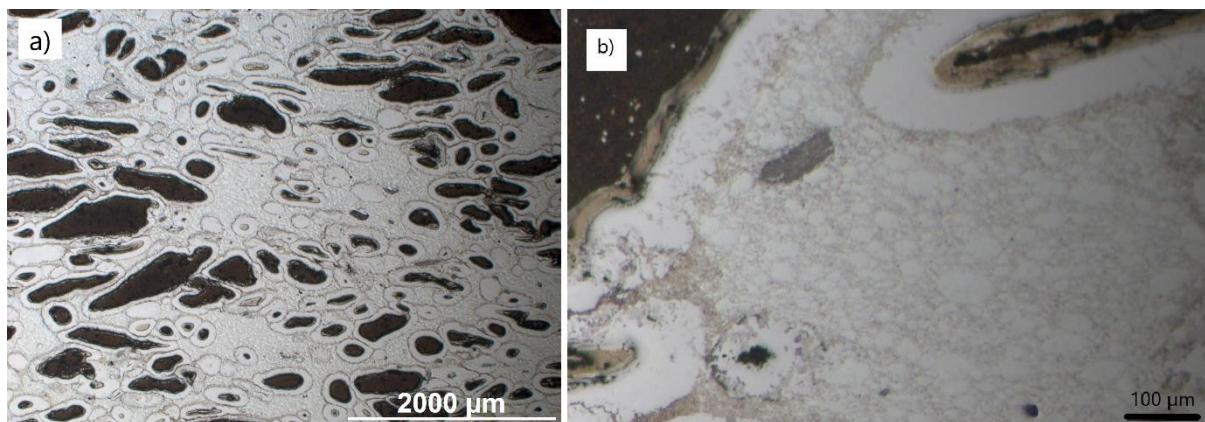


Obr. 25: a) Mikrostruktura vzorku Zn-5Ca b) detail částice Zn

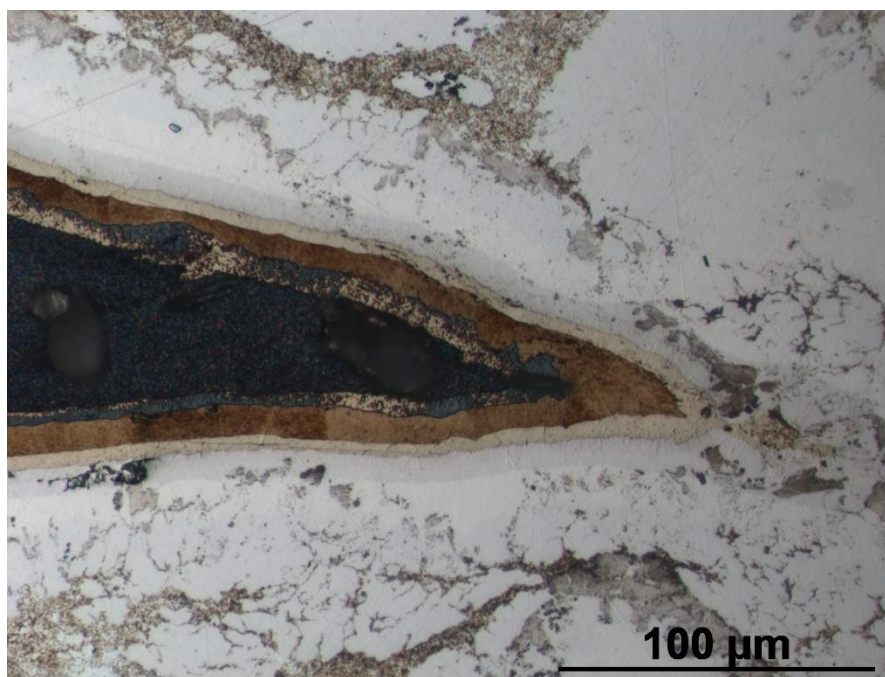


Obr. 26: Mikrosnímek intermetalických fází na rozhraní Ca a Zn vzorku Zn-5Ca

U vzorků obsahujících 10 hm.% Ca docházelo k plastické deformaci u Zn i u Ca, jak je patrné z obr. 27. Opět lze pozorovat shlukování částic Ca. Na obr. 28 jsou intermetalické fáze detailně vyfoceny.



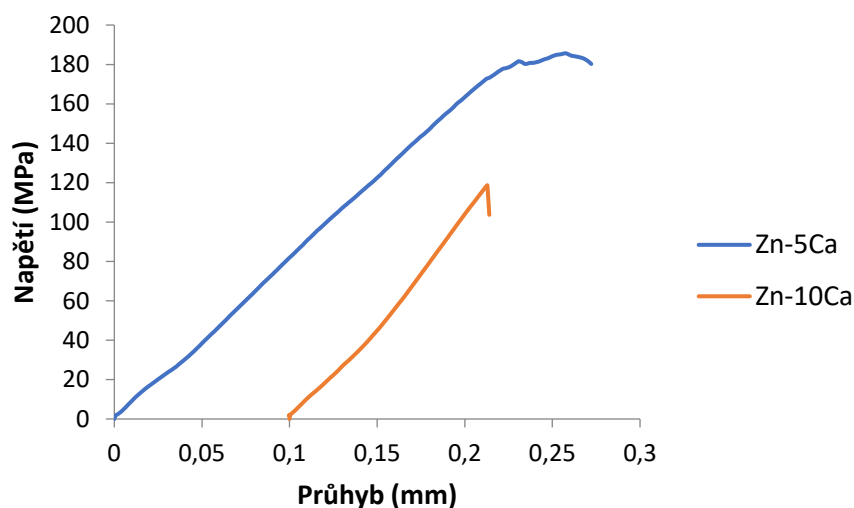
Obr. 27: a) Mikrostruktura vzorku Zn-10Ca, b) detail částice Zn



Obr. 28: Mikrosnímek intermetalických fází na rozhraní Ca a Zn vzorku Zn-10Ca

4.4. Pevnost v ohybu

Pro oba vzorky byla provedena zkouška třibodovým ohybem, jejíž průběh je znázorněn na obr. 29. Křivky závislosti napětí na průhybu jsou pro oba vzorky lineární, u vzorku Zn-5Ca je zřetelná oblast plastické deformace. Hodnoty pevnosti v ohybu a průhybu jsou uvedeny v tab. 8. Vyšší pevnosti i průhybu bylo dosaženo u vzorku Zn-5Ca, a to 186 MPa a 0,26 mm.



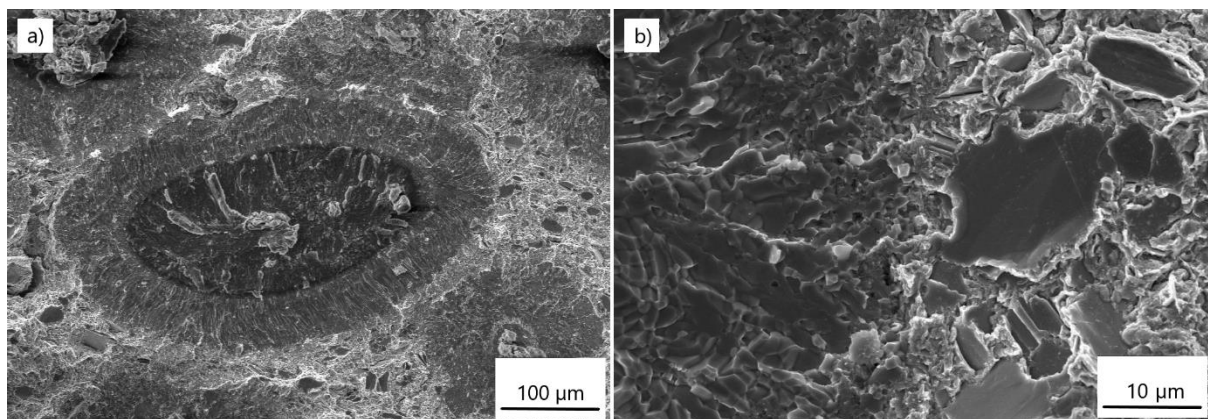
Obr. 29: Ohybové křivky experimentálních materiálů

Tab. 8: Výsledky zkoušky třibodovým ohybem

Vzorek	Pevnost v ohybu (MPa)	Průhyb (mm)
Zn-5Ca	186	0,26
Zn-10Ca	119	0,11

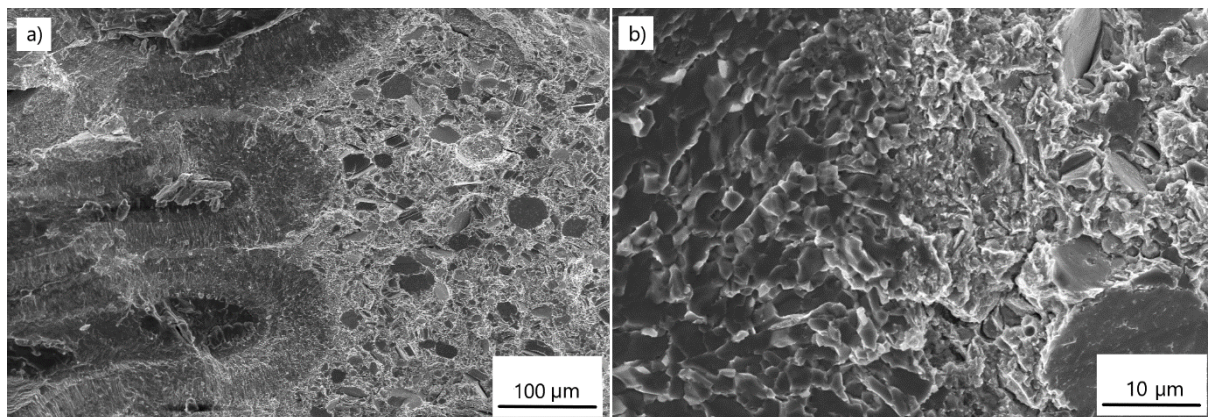
4.5. Fraktografické hodnocení

Na vzorcích, na nichž byla provedena ohybová zkouška, byla prováděna charakterizace lomové plochy. Na obr. 30 je lomová plocha experimentálního materiálu Zn-5Ca. Lomová plocha je tvořena smíšeným lomem. U částic Zn byl pozorován transkrystalický lom, ojediněle pak interkrystalický lom.



Obr. 30: a) Mikrosnímek lomové plochy vzorku Zn-5Ca, b) detail

U vzorku Zn-10Ca docházelo u částic Zn ke smíšenému lomu, převážně pak transkrystalickému, výjimečně k interkrystalickému, jak lze pozorovat na obr. 31. Podíl interkrystalického lomu je oproti vzorku Zn-5Ca nižší.



Obr. 31: a) Mikrosnímek lomové plochy vzorku Zn-10Ca, b) detail

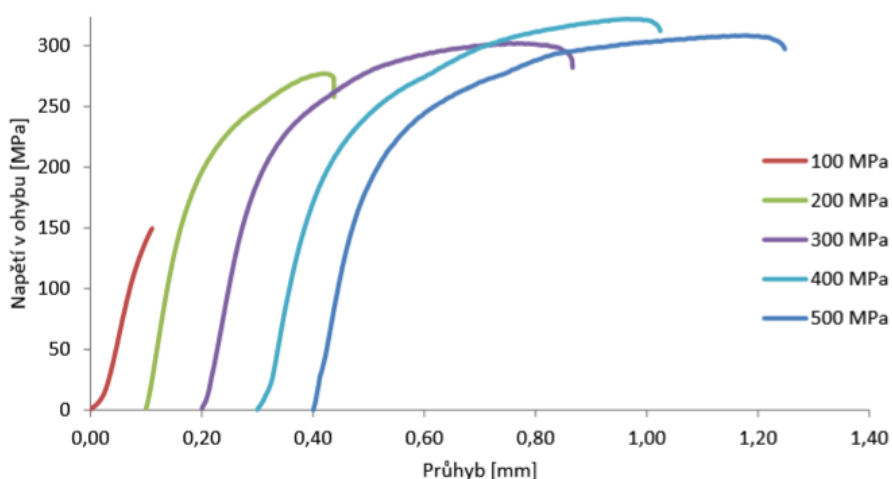
4. VÝSLEDKY A DISKUZE

Základními materiály byly práškový zinek s deklarovanou průměrnou velikostí částic 7,5 μm a práškový vápník s deklarovanou průměrnou velikostí částic 1 250 μm . Pozorováním mikrostruktury Zn prášku bylo zjištěno, že nejmenší částice byly menší než 5 μm , zatímco největší částice byly velké až 25 μm . Z mikrostruktury Ca prášku bylo zjištěno, že největší částice dosahovaly velikostí až 2 000 μm a nejmenší okolo 800 μm . Oba základní materiály byly tedy poměrně polydisperzní.

Experimentální materiály byly připraveny obousměrným lisováním tablet za tepla při teplotě 400 $^{\circ}\text{C}$ a tlaku 500 MPa. Jednotlivé vzorky se lišily obsahem Ca. První vzorek obsahoval 5 hm.% Ca, zatímco druhý 10 hm.% Ca.

Z hodnocení mikrostruktury je patrné, že v obou vzorcích dochází při lisování za tepla k plastické deformaci jak Zn, tak Ca. V obou případech také docházelo ke shlukování částic Ca, přičemž na hranicích zrn docházelo ke vzniku intermetalických fází. U vzorku Zn-10Ca byl podíl intermetalických fází v materiálu vyšší než u Zn-5Ca.

Oba vzorky byly podrobeny zkoušce třibodovým ohybem. Vyšší pevnosti v ohybu dosahoval vzorek Zn-5Ca, a to 186 MPa s průhybem 0,26 mm. Tato hodnota je nižší než hodnota meze pevnosti v ohybu čistého Zn, který byl připraven za stejných podmínek, přičemž hodnota činila 308 MPa s průhybem 0,92 mm [30]. U vzorku Zn-10Ca byla mez pevnosti v ohybu nižší, a to 119 MPa s průhybem 0,11 mm. Ze závislosti napětí na průhybu pro čistý Zn připravený za stejných podmínek (obr. 32) je patrné, že při ohybu dochází k plastické deformaci. Tento jev lze pozorovat také u vzorku Zn-5Ca, nikoli však u vzorku Zn-10Ca. Lze tedy předpokládat, že vyšší obsah vápníku ve vzorku, a tím pádem vyšší podíl intermetalických fází, zvyšuje křehkost materiálu.



Obr. 32: Ohybová křivka vzorků Zn lisovaných při teplotě 400 $^{\circ}\text{C}$ tlakem 100 až 500 MPa [30]

Fraktografické hodnocení bylo prováděno na lomových plochách experimentálních materiálů. Byla zde pozorována deformace částic Zn i Ca. V obou vzorcích bylo možné pozorovat u Zn částic transkrystalický, výjimečně pak interkrystalický lom, přičemž u vzorku s vyšším obsahem vápníku byl podíl interkrystalického lomu menší.

5. ZÁVĚR

Základní Zn prášek obsahoval částice o velikosti 5–25 μm a Ca prášek obsahoval částice o velikosti 800–2000 μm . Lisováním za tepla byly ze Zn prášku a Ca prášku připraveny experimentální materiály s obsahem 5 hm.% Ca a 10 hm.% Ca. Dostatečně promíchaná směs prášků byla v obou případech lisována při teplotě 400 °C a 500 MPa. Dále byly experimentální materiály podrobeny studiu mikrostruktury, pevnosti v ohybu a fraktografie.

Oba vzorky podléhaly plastické deformaci částic v důsledku lisování. Na rozhraní částic vznikaly intermetalické fáze. V obou případech dosahovaly intermetalické fáze podobných rozměrů, avšak v důsledku většího obsahu Ca ve vzorku Zn-10Ca dosahovaly v připraveném materiálu většího podílu, tudíž měly i výraznější vliv na výsledné vlastnosti.

Pevnosti v ohybu pro oba vzorky se výrazně lišily. U Zn-5Ca bylo dosaženo pevnosti v ohybu 186 MPa a průhybu 0,26 mm. U vzorku Zn-10Ca bylo dosaženo pevnosti v ohybu 119 MPa a průhybu 0,11 mm. Křivky závislosti napětí na průhybu se však u obou vzorků lišily výrazně. U materiálu s obsahem 5 hm.% Ca byla pozorovatelná plastická deformace, podobně jako u čistého zinku připraveného za stejných podmínek. U materiálu s obsahem 10 hm.% tento trend pozorovatelný nebyl, což bylo způsobeno vyšším obsahem intermetalických fází způsobujících křehkost.

Z fraktografického hlediska docházelo v obou případech k transkrystalickému lomu s ojedinělým výskytem lomu interkrystalického. S vyšším obsahem Ca ve vzorku klesal výskyt interkrystalického lomu.

Výsledky práce lze dále použít k optimalizaci přípravy slitin na bázi zinku s přídavkem Ca jakožto legujícího prvku. Bylo prokázáno, že zvyšování obsahu Ca ve vzorku má negativní vliv na mechanické vlastnosti, a tudíž by bylo vhodné buď upravit podmínky přípravy, nebo změnit velikost částic výchozího materiálu.

6. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] TOUŽÍN, Jiří. *Stručný přehled chemie prvků*. Brno: Tribun EU, 2008. Knihovnicka.cz. ISBN 978-80-7399-527-0.
- [2] UPADHYAYA, G. S. *Powder Metallurgy Technology*. Cambridge International Science Publishing, 2002. ISBN 978-1-898326-40-3.
- [3] KATARIVAS LEVY, Galit, Jeremy GOLDMAN a Eli AGHION. The Prospects of Zinc as a Structural Material for Biodegradable Implants—A Review Paper. *Metals*. 2017, **7**(10). DOI: 10.3390/met7100402. ISSN 2075-4701. Dostupné také z: <http://www.mdpi.com/2075-4701/7/10/402>
- [4] PORTER, Frank. *Zinc handbook: properties, processing, and use in design*. New York: M. Dekker, c1991. Mechanical engineering (Marcel Dekker, Inc.), 73. ISBN 08-247-8340-9.
- [5] PARISOT, R., S. FOREST, A.-F. GOURGUES, A. PINEAU a D. MAREUSE. Modeling the mechanical behavior of a multicrystalline zinc coating on a hot-dip galvanized steel sheet. *Computational Materials Science*. 2000, **19**(1-4), 189-204. DOI: 10.1016/S0927-0256(00)00155-5. ISSN 09270256. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927025600001555>
- [6] PRASAD, Y. V. R. K. a S. SASIDHARA. *Hot working guide: a compendium of processing maps*. Materials Park, OH: ASM International, c1997. ISBN 08-717-0598-2.
- [7] ROPP, R. C. *Encyclopedia of the alkaline earth compounds*. Amsterdam: Elsevier, c2013. ISBN 978-0-444-59550-8.
- [8] CALLISTER, William D. a David G. RETHWISCH. *Materials science and engineering: an introduction*. 9th edition. Hoboken, NJ: Wiley, 2014. ISBN 978-1-118-32457-8.
- [9] OGANOV, Artem R., Yanming MA, Ying XU, Ion ERREA, Aitor BERGARA a Andriy O. LYAKHOV. Exotic behavior and crystal structures of calcium under pressure. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2010, **107**(17), 7646-7651. DOI: 10.1073/pnas.0910335107. ISSN 0027-8424. Dostupné také z: <http://www.pnas.org/lookup/doi/10.1073/pnas.0910335107>
- [10] BRUBAKER, Carl O. a Zi-Kui LIU. A computational thermodynamic assessment of the Ca-Zn system. *Calphad*. 2001, **25**(3), 381-390. DOI: 10.1016/S0364-5916(01)00057-8. ISSN 03645916. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0364591601000578>
- [11] HULL, Derek a D. J. BACON. *Introduction to dislocations*. 4th ed. Boston: Butterworth-Heinemann, 2001. ISBN 07-506-4681-0.

- [12] WHEELER, Jeffrey M., Christoph KIRCHLECHNER, Jean-Sébastien MICHA, Johann MICHLER a Daniel KIENER. The effect of size on the strength of FCC metals at elevated temperatures: annealed copper. *Philosophical Magazine*. 2016, 96(32-34), 3379-3395. DOI: 10.1080/14786435.2016.1224945. ISSN 1478-6435. Dostupné také z: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/14786435.2016.1224945>
- [13] HAFNER, J., F. HULLIGER, W. B. JENSEN, J. A. MAJEWSKI, K. MATHIS, P. VILLARS a P. VOGL. *The Structures of Binary Compounds*. Volume 2. The Netherlands: Elsevier, 1989. ISBN 0 444 87478 x.
- [14] OKAMOTO, H. Ca-Zn (Calcium-Zinc). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2013, **34**(2), 171-171. DOI: 10.1007/s11669-012-0180-3. ISSN 1547-7037. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s11669-012-0180-3>.
- [15] JOUBERT, Jean-Marc a Jean-Claude CRIVELLO. Non-Stoichiometry and Calphad Modeling of Frank-Kasper Phases. *Applied Sciences*. 2012, 2(3), 669-681. DOI: 10.3390/app2030669. ISSN 2076-3417. Dostupné také z: <http://www.mdpi.com/2076-3417/2/3/669>
- [16] SKOTNICOVÁ, Kateřina. *Prášková metalurgie: studijní opory: učební text, scénáře, testy*. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2013. ISBN 978-80-248-3378-1.
- [17] BEDDOES, Jonathan a M. J. BIBBY. *Principles of metal manufacturing processes*. London: Arnold, 1999. Materials engineering (Marcel Dekker, Inc.), 22. ISBN 03-407-3162-1.
- [18] KRAUS, Václav. *Tepelné zpracování a slinování*. 3. vyd. Plzeň: Západočeská univerzita, 2013. ISBN 978-80-2610-260-1.
- [19] KHOEI, A. R., Z. MOLAEINIA a Sh. KESHAVARZ. Modeling of hot isostatic pressing of metal powder with temperature-dependent cap plasticity model. *International Journal of Material Forming*. 2013, **6**(3), 363-376. DOI: 10.1007/s12289-012-1091-x. ISSN 1960-6206. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s12289-012-1091-x>
- [20] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu II*. 2. opr. a rozš. vyd. Brno: CERM, 2002. ISBN 80-720-4248-3.
- [21] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu I*. Brno: CERM, 2001. ISBN 80-720-4193-2.
- [22] VELES, Pavol. *Mechanické vlastnosti a skúšanie kovov: celoštátna vysokoškolská učebnica pre hutnícke a strojárské fakulty vysokých škôl*. 2. vyd. Bratislava: Alfa, 1989. Edícia hutníckej literatúry (Alfa).
- [23] ČSN EN ISO 7438 (420401): *Kovové materiály - Zkouška ohybem*. Praha: Český normalizační institut, 2016.

- [24] SRINIVASARAO, B., A.P. ZHILYAEV, T.G. LANGDON a M.T. PÉREZ-PRADO. On the relation between the microstructure and the mechanical behavior of pure Zn processed by high pressure torsion. *Materials Science and Engineering: A*. 2013, **562**, 196-202. DOI: 10.1016/j.msea.2012.11.027. ISSN 09215093. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509312015754>
- [25] LIU, J.H., C.X. HUANG, S.D. WU a Z.F. ZHANG. Tensile deformation and fracture behaviors of high purity polycrystalline zinc. *Materials Science and Engineering: A*. 2008, **490**(1-2), 117-125. DOI: 10.1016/j.msea.2008.01.004. ISSN 09215093. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509308000130>
- [26] ZHAO, Y.F., J.J. SI, J.G. SONG a X.D. HUI. High strength Mg–Zn–Ca alloys prepared by atomization and hot pressing process. *Materials Letters*. 2014, **118**, 55-58. DOI: 10.1016/j.matlet.2013.12.053. ISSN 0167577X. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X13017102>
- [27] ZHOU, Tao, Mingbo YANG, Zhiming ZHOU, Jianjun HU a Zhenhua CHEN. Microstructure and mechanical properties of rapidly solidified/powder metallurgy Mg–6Zn and Mg–6Zn–5Ca at room and elevated temperatures. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013, **560**, 161-166. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.01.066. ISSN 09258388. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838813001126>
- [28] ČAPEK, Jaroslav, Eva JABLONSKÁ, Jan LIPOV, Tomáš František KUBATÍK a Dalibor VOJTĚCH. Preparation and characterization of porous zinc prepared by spark plasma sintering as a material for biodegradable scaffolds. *Materials Chemistry and Physics*. 2018, **203**, 249-258. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.10.008. ISSN 02540584. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058417307903>
- [29] LI, Huafang, Hongtao YANG, Yufeng ZHENG, Feiyu ZHOU, Kejin QIU a Xiang WANG. *Design and characterizations of novel biodegradable ternary Zn-based alloys with IIA nutrient alloying elements Mg, Ca and Sr*. 2015, **83**, 95-102. DOI: 10.1016/j.matdes.2015.05.089. ISSN 02641275. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0264127515003536>
- [30] KRYSTÝNOVÁ, M. Procesy přípravy a charakterizace objemového materiálu z prášků Mg a Zn. Brno: Vysoké učení technické v Brn, Fakulta chemická, 2016. 88 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Pavel Doležal, Ph.D.

7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

BCC	Kubická prostorově centrovaná krystalická mřížka
CIP	Izostatické lisování za studena
EDS	Energiově disperzní spektroskop
FCC	Kubická plošně centrovaná krystalická mřížka
HCP	Hexagonální krystalická mřížka s nejtěsnějším uspořádáním
HIP	Izostatické lisování za horka
HPT	Vysokotlaká torze
SEM	Rastrovací elektronový mikroskop